HỒ THỊ YÊU LY

GIÁO TRÌNH

HÓA PHÂN TÍCH

(DÙNG CHO SINH VIÊN CHUYÊN HÓA)

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

****

TS. HỒ THỊ YÊU LY

GIÁO TRÌNH
HÓA PHÂN TÍCH

(Dùng cho sinh viên chuyên hóa)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH - 2019

Giáo trình
HÓA PHÂN TÍCH
(Dùng cho sinh viên chuyên hóa)

TS. HỒ THỊ YÊU LY

Nhà xuất bản ĐHQG-HCM và tác giả/đối tác liên kết giữ bản quyền ©

Copyright © by VNU-HCM Press and author/ co-partnership All rights reserved

Xuất bản năm 2019

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
Khu phố 6, Phường Linh Trung, Quận Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh
Dãy C, số 10-12 Đinh Tiên Hoàng, Phường Bến Nghé, Quận 1, TP Hồ Chí Minh
ĐT: 08 6272 6361 – 08 6272 6390
E-mail: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

PHÒNG PHÁT HÀNH
Dãy C, số 10-12 Đinh Tiên Hoàng, Phường Bến Nghé, Quận 1, TP Hồ Chí Minh
ĐT: 08 6272 6361 – 08 6272 6390
Website: www.nxbdhqghcm.edu.vn

TRUNG TÂM SÁCH ĐẠI HỌC
Tầng hầm, Dãy C, số 10-12 Đinh Tiên Hoàng, Phường Bến Nghé, Quận 1, TP Hồ Chí Minh
ĐT: 08 6272 6350 - 08 6272 6353
Website: www.sachdaihoc.edu.vn

Chịu trách nhiệm xuất bản
ĐỖ VĂN BIÊN

Chịu trách nhiệm nội dung
ĐỖ VĂN BIÊN

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HCM
Website: http://hcmute.edu.vn
Biên tập
TRẦN THỊ ĐỨC LINH

Sửa bản in
ÁI NHẬT

Trình bày bìa
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HCM
Website: http://hcmute.edu.vn

Số lượng 300 cuốn,
Khổ 16 x 24 cm,
ĐKKHXB số: 1386-2019/CXBIPH/12-65/ĐHQGTPHCM,
Quyết định XB số 50/QĐ-ĐHQGTPHCM của NXB ĐHQG-HCM cấp ngày 06/5/2019
In tại: Công ty TNHH In & Bao bì Hưng Phú
Đ/c: 162A/1 - KPA1 - P.An Phú – TX Thuận An – Bình Dương.
Nộp lưu chiểu: Quý II/2019

ISBN: 978 – 604 – 73 – 6945– 4

Giáo trình
HÓA PHÂN TÍCH
(Dùng cho sinh viên chuyên hóa)

TS. HỒ THỊ YÊU LY

Bản tiếng Việt ©, TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT TP. HCM, NXB ĐHQG-HCM và CÁC TÁC GIẢ.

Bản quyền tác phẩm đã được bảo hộ bởi Luật Xuất bản và Luật Sở hữu trí tuệ Việt Nam. Nghiêm cấm mọi hình thức xuất bản, sao chụp, phát tán nội dung khi chưa có sự đồng ý của Trường Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật TP. HCM và Tác Giả.

ĐỂ CÓ SÁCH HAY, CẦN CHUNG TAY BẢO VỆ TÁC QUYỀN!

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học phân tích là môn khoa học nghiên cứu các phương pháp xác định thành phần hóa học của các chất và cấu trúc hóa học của nó (phân tích cấu trúc). Xác định thành phần hóa học của các chất thường trải qua hai giai đoạn: phân tích định tính và phân tích định lượng. *Phân tích định tính* (PTĐT) nhằm xác định sự hiện diện của các cấu tử (ion, nguyên tố, hay nhóm nguyên tố) trong mẫu phân tích và đồng thời đánh giá được sơ bộ hàm lượng của chúng: đa lượng, vi lượng hay ở dạng vết,… Phân tích định lượng (PTĐL) dùng để xác định quan hệ định lượng giữa các thành phần của chất nghiên cứu, tức là phép phân tích nhằm xác định chính xác thành phần định lượng của các cấu tử có trong mẫu phân tích và PTĐL đóng vai trò chủ yếu trong Hóa phân tích. Phương pháp PTĐL dựa trên phép đo các đặc tính hóa học, vật lý hoặc hóa lý của các chất hay của các phản ứng hóa học. Các phương pháp PTĐL bao gồm phương pháp hóa học, phương pháp vật lý, phương pháp hóa lý.

Cuốn sách *Hóa phân tích* được biên soạn với mục đích làm giáo trình giảng dạy cho các sinh viên chuyên hóa, học môn học Hóa phân tích thuộc ngành Công nghệ Hóa học. Nội dung của giáo trình *Hóa phân tích* gồm 10 chương. Các chương 1, 2, 3 trình bày về các vấn đề cơ bản của hóa phân tích, cho người đọc có một cách nhìn tổng quan về ngành hóa phân tích, trình bày cụ thể các loại nồng độ sử dụng trong các môn học liên quan đến hóa học và tính toán về nồng độ dung dịch, các loại sai số của dữ liệu thực nghiệm, xử lý thống kê dữ liệu thực nghiệm và trình bày kết quả phân tích. Chương 4 trình bày cách tính toán nồng độ cân bằng các cấu tử trong dung dịch và xác định pH của dung dịch acid-base. Các chương 5 đến 10 trình bày các phương pháp định lượng hóa học như phương pháp phân tích trọng lượng, các phương pháp phân tích thể tích bao gồm phương pháp chuẩn độ acid-base, tạo phức, kết tủa và oxy hóa khử. Cuối mỗi chương có phần bài tập và lời giải một số bài tập điển hình. Phần lớn bài tập ở mức độ trung bình để giúp sinh viên làm sáng tỏ lý thuyết, suy luận và kết nối kiến thức.

Trong quá trình biên soạn, tác giả đã có nhiều cố gắng, tuy vậy vẫn khó tránh khỏi những thiếu sót hoặc chưa phù hợp. Tác giả rất mong nhận được những chỉ dẫn, đóng góp của đồng nghiệp và bạn đọc để cuốn sách ngày càng có chất lượng tốt hơn.

TS Hồ Thị Yêu Ly

MỤC LỤC

CHƯƠNG I. ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH 13
1.1. ĐỐI TƯỢNG, NHIỆM VỤ CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG 13
1.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG 14
1.2.1. Phân loại theo bản chất của phương pháp 14
1.2.2. Phân loại theo lượng mẫu phân tích hay kỹ thuật phân tích 15
1.3. CÁC BƯỚC THỰC HIỆN CỦA MỘT QUY TRÌNH PHÂN TÍCH 16
1.3.1. Xác định đối tượng - Mẫu thử.....16
1.3.2. Lựa chọn phương pháp 16
1.3.3. Lấy mẫu thử và bảo quản mẫu 16
1.3.4. Xử lý mẫu thử - Tiến hành đo các chất phân tích 17
1.3.5. Tính toán – xử lý kết quả phân tích 17
1.4. HÓA PHÂN TÍCH LIÊN QUAN TỚI CÁC NGÀNH KHOA HỌC KHÁC.....18
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 19
CHƯƠNG II. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH 20
2.1. ĐỊNH NGHĨA DUNG DỊCH 20
2.2. CÁC CÁCH BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ.....20
2.2.1. Nồng độ mol 21
2.2.2. Nồng độ phần trăm khối lượng 22
2.2.3. Nồng độ phần thể tích 23
2.2.4. Nồng độ đương lượng 23
2.2.5. Độ chuẩn (titre) 28
2.3. TÍNH TOÁN VỀ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH.....30
2.3.1. Bài toán về pha dung dịch.....30
2.3.2. Bài toán về chuyển đổi nồng độ.....31
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 34

CHƯƠNG III. XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÂN TÍCH 36
3.1. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA VÀ LÀM TRÒN SỐ 37
3.1.1. Chữ số có nghĩa trong số đo trực tiếp 37
3.1.2. Chữ số có nghĩa trong số đo gián tiếp 39
3.1.3. Cách làm tròn số 41
3.2. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA 41
3.2.1. Trung bình và trung vị 41
3.2.2. Độ chính xác 43
3.2.3. Sai số tuyệt đối 44
3.2.4. Sai số tương đối 44
3.3. CÁC LOẠI SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG 45
3.3.1. Sai số hệ thống 45
3.3.2. Sai số ngẫu nhiên 47
3.3.3. Sai số thô 48
3.4. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ GAUSSIAN 48
3.4.1. Hàm phân bố Gaussian 458
3.4.2. Diện tích của đường Gaussian - xác suất tin cậy p 51
3.5. CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ ĐẶC TRƯNG CHO ĐỘ PHÂN TÁN 52
3.6. ƯỚC LƯỢNG σ KHI PHÂN TÍCH ĐẠI TRÀ 54
3.7. QUY LUẬT LAN TRUYỀN SAI SỐ NGẪU NHIÊN 57
3.8. XỬ LÝ THỐNG KÊ CÁC DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM 60
3.8.1. Loại bỏ dữ liệu ngoại lai 631
3.8.2. Giới hạn tin cậy 63
3.8.3. Xác định sai số hệ thống của phương pháp 65
3.8.4. So sánh độ chính xác của hai kết quả thực nghiệm - Chuẩn F 67
3.8.5. So sánh hai giá trị trung bình 68
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 72

CHƯƠNG IV. CÂN BẰNG HÓA HỌC 76
4.1. BIỂU THỨC HẰNG SỐ CÂN BẰNG 76
4.2. HOẠT ĐỘ VÀ HỆ SỐ HOẠT ĐỘ 77
4.3. CÂN BẰNG ACID – BASE TRONG NƯỚC 80
4.3.1. Khái niệm acid – base 80
4.3.2. Sự phân ly của H_2O 81
4.3.3. Hằng số cân bằng của cặp acid – base liên hợp 83
4.3.4. Các bước tiến hành giải bài toán cân bằng ion 84
4.3.5. Điều kiện proton 88
4.3.6. Cân bằng trong các dung dịch đơn acid và đơn base 90
4.3.7. Cân bằng trong dung dịch có cặp acid – base liên hợp 95
4.3.8. Cân bằng của dung dịch hai acid (hoặc hai base) 99
4.3.9. Cân bằng trong các dung dịch đa acid 104
4.3.10. Cân bằng trong các dung dịch đa base 107
4.3.11. Cân bằng trong các dung dịch muối acid 108
4.3.12. Dung dịch đệm 111
4.4. CÂN BẰNG TẠO PHỨC CHẤT 119
4.4.1. Định nghĩa 119
4.4.2. Hằng số cân bằng tạo phức 120
4.4.3. Phần số mol cho acid – base đa chức 122
4.4.4. Phần số mol của phức thứ i: α_i 123
4.4.5. Hằng số cân bằng biểu kiến 125
4.4.6. Phức chất của kim loại với EDTA 127
4.5. CÂN BẰNG OXY HÓA KHỬ 138
4.5.1. Khái niệm phản ứng oxy hóa khử - Cặp oxy hóa khử 138
4.5.2. Thế oxy hóa – khử 139
4.5.3. Đo thế oxy hóa – khử 142
4.5.4. Các yếu tố ảnh hưởng – Thế biểu kiến 143
4.5.5. Hằng số cân bằng phản ứng oxy hóa khử 149
4.5.6. Đặc điểm của phản ứng oxy hóa khử 151

4.6. CÂN BẰNG HÒA TAN KẾT TỦA 152
4.6.1. Quy tắc tích số tan 152
4.6.2. Tính độ tan từ tích số tan 153
4.6.3. Sự kết tủa hoàn toàn 154
4.6.4. Sự hình thành kết tủa 157
4.6.5. Keo và pepty hóa 159
4.6.6. Sự nhiễm bẩn kết tủa 160
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 164
CHƯƠNG V. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG 170
5.1. NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG ... 170
5.2. PHÂN LOẠI - NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP 171
5.2.1. Phương pháp tách 171
5.2.2. Phương pháp chưng cất 171
5.2.3. Phương pháp kết tủa 172
5.3. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN ĐỂ TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH THEO PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA 173
5.3.1. Hòa tan mẫu phân tích 173
5.3.2. Kết tủa 174
5.3.3. Lọc kết tủa 177
5.3.4. Rửa kết tủa 178
5.3.5. Sấy và nung kết tủa 180
5.3.6. Cân 180
5.4. CÁC PHÉP TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG ... 181
5.5. PHẠM VI SỬ DỤNG 183
5.6. ỨNG DỤNG 183
5.6.1. Định độ ẩm, nước kết tinh, chất dễ bay hơi và độ tro 183
5.6.2. Định lượng bằng cách tạo kết tủa 184
5.7. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG 185
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 187

CHƯƠNG VI. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH 189
6.1. NGUYÊN TẮC VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM 189
6.1.1. Nguyên tắc 189
6.1.2. Các khái niệm 190
6.1.3. Yêu cầu của phản ứng hóa học dùng trong chuẩn độ 193
6.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH ... 194
6.2.1. Phương pháp acid base 194
6.2.2. Phương pháp oxy hóa khử 194
6.2.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức 194
6.2.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa 195
6.3. KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ 195
6.3.1. Kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp 195
6.3.2. Kỹ thuật chuẩn độ ngược hay chuẩn độ thừa trừ 195
6.3.3. Kỹ thuật chuẩn độ thế 197
6.4. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ 197
6.4.1. Quy tắc chung 197
6.4.2. Tính kết quả theo nồng độ đương lượng thuốc thử 197
6.4.3. Hệ số hiệu chỉnh 199
6.5. CÁCH PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN 200
6.5.1. Pha chế dung dịch gốc 200
6.5.3. Dung dịch chuẩn 201
6.5.4. Pha loãng dung dịch chuẩn 201
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 202
CHƯƠNG VII. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID - BASE 204
7.1. BẢN CHẤT, NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA 204
7.2. CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID BASE. 205
7.2.1. Khái niệm 205

7.2.2. Lý thuyết về sự đổi màu của chỉ thị 205
7.2.3. Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị acid – base 208
7.2.4. Chỉ số chuẩn độ pT của chất chỉ thị 209
7.2.5. Nguyên tắc chọn chỉ thị 211
7.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG.....212
7.4. NGUYÊN TẮC XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ ACID-BASE 212
7.5. CÁC TRƯỜNG HỢP CHUẨN ĐỘ 213
7.5.1. Chuẩn độ dung dịch acid mạnh bằng base mạnh hay ngược lại 213
7.5.2. Sai số chuẩn độ 218
7.5.3. Định phân acid yếu bằng base mạnh hay ngược lại.....219
7.5.4. Định phân base yếu bằng acid mạnh hay ngược lại.....224
7.5.5. Định lượng một acid yếu bằng một base yếu hay ngược lại...227
7.5.6. Điều kiện định phân riêng biệt một acid (hay base) trong hỗn hợp hai acid (hay base) 227
7.5.7. Định phân một đa acid 228
7.5.8. Định lượng một đa base 231
7.5.9. Chuẩn độ hỗn hợp các đơn acid và đơn base.....234
7.6. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID BASE 234
7.6.1. Điều chế dung dịch tiêu chuẩn các acid base.....235
7.6.2. Xác định một số nguyên tố 236
7.6.3. Định lượng các hợp chất vô cơ 237
7.6.4. Định lượng các nhóm chức hữu cơ 238
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 240
CHƯƠNG VIII. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC 246
8.1. ĐƯỜNG BIỂU DIỄN CHUẨN ĐỘ BẰNG EDTA.....246
8.1.1. Trường hợp không ảnh hưởng quá trình tạo phức phụ 246
8.1.2. Đường cong chuẩn độ trong sự ảnh hưởng của ammonia 249

8.1.3. Chất chỉ thị cho chuẩn độ EDTA 252
8.2. CÁC KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ BẰNG DUNG DỊCH EDTA 255
8.2.1. Phương pháp chuẩn độ trực tiếp 255
8.2.2. Chuẩn độ ngược (thừa trừ).....255
8.2.3. Chuẩn độ thế 256
8.2.4. Chuẩn độ gián tiếp 256
8.3. CÁC CÁCH CHUẨN ĐỘ KHÁC.....256
8.3.1. Chuẩn độ với chỉ thị acid base 256
8.3.2. Chuẩn độ chỉ thị oxy hóa khử 257
8.4. ỨNG DỤNG CỦA CHUẨN ĐỘ COMPLEXON.....257
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 259
CHƯƠNG IX. PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA 261
9.1. BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA 261
9.2. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ.....262
9.2.1. Xây dựng đường cong định phân.....263
9.2.2. Nhận xét 265
9.3. CHUẨN ĐỘ HỖN HỢP.....266
9.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG 267
9.4.1. Phương pháp Mohr 268
9.4.2. Phương pháp Volhard 270
9.4.3. Phương pháp Fajans (phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ) 272
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 275
CHƯƠNG X. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ 278
10.1. CHUẨN ĐỘOXY HÓA – KHỬ.....278
10.1.1. Nguyên tắc 278
10.1.2. Đường chuẩn độ của phương pháp oxy hóa – khử.....279
10.1.3. Chỉ thị sử dụng trong phản ứng oxy hóa – khử.....286
10.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HÓA - KHỬ 289

10.2.1. Phương pháp pemanganate 290
10.2.2. Phương pháp iod 293
10.2.3. Phương pháp dicromate. 295
CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP 298
ĐÁP SỐ BÀI TẬP 302
PHỤ LỤC 317
TÀI LIỆU THAM KHẢO 338

Chương I
ĐẠI CƯƠNG VỀ HÓA PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

- ***Xác định được đối tượng, nhiệm vụ của hóa học phân tích.***
- ***Nắm được nguyên tắc của phân tích định lượng.***
- ***Giải thích được các bước thực hiện của quá trình phân tích.***

1.1. ĐỐI TƯỢNG, NHIỆM VỤ CỦA PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Phần chủ yếu và quan trọng của hóa phân tích là phân tích định lượng. Tuy vậy, trước khi tiến hành phân tích định lượng, nhất thiết phải biết thành phần định tính của đối tượng phân tích. Thông thường có thể biết chắc thành phần định tính của chất dựa vào nguồn gốc mẫu phân tích (ví dụ, một loại hợp kim nào đấy, hoặc một loại quặng xác định…), vì vậy có thể tiến hành định lượng trực tiếp. Đối với các đối tượng phân tích lạ thì phải bắt buộc xác định định tính trước khi tiến hành định lượng. Mặt khác, cũng cần thấy rằng những kết quả phân tích định tính ở một mức độ nào đó mang màu sắc định lượng và có thể định hướng cho người phân tích đề ra những quy trình định lượng hợp lý. Ví dụ, cường độ màu sắc của chất tạo thành, lượng kết tủa tách ra, cường độ vạch phổ trên kính ảnh,… đều ít nhiều cho ta biết hàm lượng của các cấu tử có trong đối tượng nhiều hay ít hay chỉ là vết. Những kết quả phân tích định tính cũng cung cấp những thông báo cần thiết về các nguyên tố phụ có thể có mặt trong chất phân tích, làm cản trở việc định lượng cấu tử chính và giúp ta chọn quy trình phân tích thích hợp.

Phân tích định lượng, thường được phân chia thành phân tích vô cơ và phân tích hữu cơ. Cả hai ngành đều có thể coi là cùng dựa trên cơ sở lý thuyết như nhau hay gần nhau. Tuy vậy, để tiến hành phân tích vô cơ, phải có những chuẩn bị trước hết về kiến thức hóa đại cương, hóa vô cơ. Để tiến hành phân tích hữu cơ, phải có những chuẩn bị trước về kiến thức hóa hữu cơ. Những nguyên lý chung về hóa học phân tích được minh họa tốt bằng các ví dụ vô cơ, vì vậy, trong các giáo trình Cơ sở về hóa phân tích định lượng thường lấy ví dụ về hóa vô cơ.

❖ ***PTĐL cho phép xác định:***

- Công thức phân tử.
- Hàm lượng hay nồng độ của chất cần xác định.

- Hàm lượng của tất cả hay một vài nguyên tố hoặc ion.
- Hàm lượng của tất cả hay một vài cấu tử chủ yếu trong hỗn hợp.
- Hàm lượng của cấu tử dạng vết hay vi tạp chất có trong các chất đặc biệt tinh khiết.
- Hàm lượng của các gốc, các nhóm chức.
- Thành phần từng pha của hệ dị thể…

1.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Căn cứ vào tính chất của mẫu vật nghiên cứu, vào loại tính chất của phản ứng, các hiện tượng, các dấu hiệu về đặc tính hóa lý và căn cứ vào phương pháp tiến hành, khả năng máy móc và dụng cụ mà người ta phân chia phân tích định lượng thành nhiều loại, trong đó phổ biến nhất là cách phân loại dựa vào bản chất (hay đặc điểm) của phương pháp hoặc dựa vào hàm lượng của cấu tử trong mẫu phân tích.

1.2.1. Phân loại theo bản chất của phương pháp

Theo cách phân loại này có thể chia phương pháp phân tích định lượng thành hai nhóm lớn: các phương pháp hóa học, các phương pháp vật lý và hóa lý.

❖ *Phương pháp hóa học*

Dựa chủ yếu trên việc áp dụng các phản ứng hóa học có liên quan đến cấu tử phân tích. Chẳng hạn, để xác định hàm lượng cấu tử M có trong chất phân tích, người ta cho nó tác dụng với một thuốc thử R, phản ứng xảy ra hoàn toàn theo quan hệ hợp thức $M + nR \rightleftharpoons MR_n$. Để xác định M có thể dùng dư thuốc thử R. Sau đó tách sản phẩm tạo thành thường ở dạng kết tủa ít tan. Dựa vào kết tủa thu được có thể tính được hàm lượng M trong chất phân tích. Phương pháp này dựa chủ yếu vào lượng cân sản phẩm nên thường được gọi là phương pháp phân tích khối lượng.

Để xác định M có thể cho một lượng chính xác thuốc thử R đủ tác dụng vừa hết với M. Thông thường người ta đo thể tích của dung dịch thuốc thử R có nồng độ chính xác đã biết và từ đó tính được lượng cấu tử cần xác định M. Phương pháp phân tích như vậy gọi là phương pháp phân tích thể tích.

Các phương pháp phân tích khối lượng và thể tích đã có từ lâu và là phương pháp phân tích cơ bản, được dùng đầu tiên trong phương pháp phân tích định lượng. Vì vậy, đôi khi người ta gọi các phương pháp này là các phương pháp kinh điển.

Phương pháp này có ưu điểm là đơn giản và dễ ứng dụng rộng rãi. Tuy nhiên, phương pháp này phụ thuộc phần lớn vào các phản ứng hóa học nên sự chính xác chỉ ở mức độ xác định.

❖ *Phương pháp vật lý và hóa lý*

Đây là các phương pháp phân tích dựa vào mối quan hệ giữa thành phần hóa học và tính chất vật lý hoặc hóa lý của các chất.

Các phương pháp vật lý dựa trên việc đo một tính chất nào đó của đối tượng phân tích mà không cần phải sử dụng các phản ứng hóa học (ví dụ như độ khúc xạ, năng suất quay cực, sự hấp thụ, bức xạ hoặc phát xạ của nguyên tử, phân tử, độ dẫn điện, điện thế,…). Tính chất này là hàm của nồng độ hay của khối lượng cấu tử cần phân tích. Ví dụ, cường độ màu của dung dịch K_2CrO_4 tỷ lệ thuận với nồng độ của chất này trong dung dịch kiềm, vì vậy có thể đo độ hấp thụ ánh sáng của dung dịch này ở một bước sóng xác định để suy ra nồng độ của dung dịch K_2CrO_4.

Phương pháp hóa lý là phương pháp phân tích dựa trên sự kết hợp giữa phương pháp hóa học và phương pháp vật lý, có nghĩa là phải sử dụng phản ứng hóa học để chuyển cấu tử phân tích thành dạng có tính chất vật lý thích hợp để có thể đo được. Chẳng hạn, để định lượng Mn tồn tại ở dạng Mn^{2+}, phải tiến hành oxy hóa ion này thành MnO_4^- có màu tím đặc trưng. Bằng cách đo độ hấp thụ ánh sáng của MnO_4^- có thể suy ra nồng độ ion Mn^{2+}.

Mặc dù xuất hiện khá lâu sau các phương pháp phân tích hóa học, các phương pháp phân tích hóa lý lại được phát triển và hiện đại hóa rất nhanh, được sử dụng ngày càng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu khoa học và trong cả các phòng thí nghiệm nhà máy, xí nghiệp. Nguyên tắc chung của phương pháp này là dùng biện pháp thích hợp tác động lên đối tượng nghiên cứu và ghi nhận sự thay đổi tham số hóa lý của đối tượng nghiên cứu sau khi được tác động. Để quan sát và ghi nhận các tham số hóa lý của đối tượng nghiên cứu đòi hỏi phải sử dụng các công cụ và thiết bị khá tinh vi, phức tạp. Vì lý do này, các phương pháp vật lý và hóa lý thường được gọi là các phương pháp phân tích công cụ.

Ưu điểm của phương pháp này là nhanh, độ chính xác cao, lượng mẫu sử dụng ít, được dùng trong các phép phân tích lượng vết.

1.2.2. Phân loại theo lượng mẫu phân tích hay kỹ thuật phân tích

Tùy theo lượng mẫu thử cần thiết để thực hiện phân tích theo một quy trình nào đó, người ta phân biệt:

- Phân tích thô (*macro*): lượng mẫu thử từ 0,1 g trở lên.

- Phân tích bán vi lượng (*semimicro*): lượng mẫu thử từ 10^{-2} đến 10^{-1} g.
- Phân tích vi lượng (*micro*): lượng mẫu thử từ 10^{-3} đến 10^{-2} g.
- Phân tích dưới vi lượng (*submicro*): lượng mẫu thử từ 10^{-4} đến 10^{-3} g.
- Phân tích siêu vi lượng (*ultramicro*): lượng mẫu thử dưới 0,1mg.

Phân tích bán vi lượng ngày càng phát triển vì dùng ít mẫu, kỹ thuật tương đối đơn giản, có thể dùng trong phòng thí nghiệm hay nơi sản xuất. Phân tích vi lượng và siêu vi lượng đòi hỏi những điều kiện nghiêm ngặt hơn.

Trong một mẫu thử, nếu một thành phần có lượng 1% trở lên được gọi là thành phần chính, 0,01 – 1% là thành phần thứ yếu, < 0,01% là thành phần vết.

Do sự phát triển của các thiết bị công nghệ cao nên giới hạn định lượng có thể đạt được thấp hơn nhiều 0,01%. Phân tích ở mức ppm (cỡ μg = 10^{-6}g) là phân tích vết (*trace analysis*), ở mức ppb (cỡ ng = 10^{-9}g) là phân tích siêu vết (*ultratrace analysis*).

1.3. CÁC BƯỚC THỰC HIỆN CỦA MỘT QUY TRÌNH PHÂN TÍCH

1.3. 1. Xác định đối tượng - Mẫu thử

Đầu tiên phải xác định rõ mục tiêu (cần những thông tin gì) và yêu cầu phân tích (định tính hay định lượng). Mẫu phân tích có thể là các nguyên liệu, nhiên liệu, bán thành phẩm hoặc thành phẩm, có thể đóng gói hoặc không đóng gói. Thu thập thông tin về mẫu thử: bản chất, nguồn gốc, cách lấy mẫu, tình trạng mẫu và bảo quản mẫu.

1.3.2. Lựa chọn phương pháp

Phương pháp thích hợp là phương pháp có độ nhạy, độ chọn lọc, tốc độ phân tích cao và cho kết quả gần với kết quả thực. Lựa chọn phương pháp phân tích dựa trên những thông tin có trước như: cỡ mẫu phân tích, phương tiện phân tích, yêu cầu phân tích,… Để đạt kết quả phân tích tốt phụ thuộc nhiều vào sự lựa chọn phương pháp.

1.3.3. Lấy mẫu thử và bảo quản mẫu

Đây là giai đoạn chính, quan trọng nhất trong cả quy trình phân tích, tuy nhiên thường bị xem nhẹ. Nó được coi là khâu gây sai số nhiều nhất, ảnh hưởng lớn nhất đến độ tin cậy của kết quả.

Khi xây dựng chương trình lấy mẫu cần lưu ý:

- Mục tiêu của việc phân tích mẫu.
- Tính chất của quần thể mẫu: trạng thái vật lý (lỏng, rắn, khí) ở dạng đồng thể hay dị thể.
- Số mẫu cần lấy và tần suất lấy mẫu.

Có thể phân thành 4 cách lấy mẫu chính:

(1) Mẫu đại diện: Đây là cách lấy mẫu đại diện cho quần thể.

(2) Mẫu chọn lọc: Lấy mẫu cho một mục tiêu xác định, chẳng hạn lấy mẫu ở lô nghi ngờ không đạt chất lượng.

(3) Mẫu ngẫu nhiên: Lấy ngẫu nhiên để đánh giá thống kê số liệu, có thể lấy ngẫu nhiên đơn, ngẫu nhiên nhiều tầng, ngẫu nhiên hệ thống.

(4) Mẫu tổ hợp: Mẫu bao gồm nhiều phần lấy ở cùng một thời điểm từ quần thể sao cho đại diện được tính chất của quần thể đó.

❖ ***Bảo quản mẫu***

Mẫu phân tích sau khi lấy cần được bảo quản trong điều kiện thích hợp (bao bì, nhiệt độ, độ ẩm,…) nhằm mục tiêu đảm bảo độ ổn định của nó.

1.3.4. Xử lý mẫu thử - Tiến hành đo các chất phân tích

Trước khi phân tích, mẫu thử cần được xử lý bằng các quá trình vật lý, hóa học thích hợp như:

- Sấy khô, nghiền nhỏ, nung chảy hoặc hòa tan trong dung môi thích hợp (dung dịch acid, base, dung môi hữu cơ).

- Loại tạp chất trở ngại hoặc tách lấy chất cần phân tích thông qua thẩm tích, chiết bằng dung môi hữu cơ, chiết pha rắn,…

- Thực hiện các phản ứng hóa học để chuyển chất phân tích thành dẫn chất có thể phát hiện được, đo lường được.

Sau khi mẫu được xử lý, sử dụng những dụng cụ, điều kiện thực nghiệm, máy móc thích hợp, hiệu chuẩn thiết bị để đo các chất cần phân tích.

Công việc phân tích có thể lặp lại nhiều lần để có đủ thông tin đảm bảo độ tin cậy của kết quả.

1.3.5. Tính toán – xử lý kết quả phân tích

Các dữ liệu thu được, được xử lý theo toán thống kê để đánh giá độ tin cậy của kết quả thu được.

Các bước thực hiện trong quy trình phân tích trên, liên quan mật thiết với nhau và ảnh hưởng lẫn nhau. Trong thực tế, tùy theo từng trường hợp cụ thể, các bước tiến hành này được đơn giản hóa hoặc bỏ qua một số bước, hoặc thực hiện đúng các bước nêu trên.

1.4. HÓA PHÂN TÍCH LIÊN QUAN TỚI CÁC NGÀNH KHOA HỌC KHÁC

Hóa phân tích không thể và không chỉ là một ngành của hóa học mà nó liên quan mật thiết với các ngành khác như: vật lý và kỹ thuật. Phân tích hóa học phần lớn dựa trên các thành tựu của quang phổ (quang học, phóng xạ,…), vật lý hạt nhân và nhiều phần khác của vật lý.

Các phương pháp phân tích hóa học được sử dụng trên nền tảng các thành tựu của các ngành hóa khác như: Lý thuyết về cân bằng hóa học, Điện hóa, Động hóa học, Hóa vô cơ, Hóa hữu cơ, Hóa keo. Ngoài ra, Hóa phân tích còn liên quan tới Toán học và Sinh học. Như vậy, có thể nói rằng Hóa phân tích là đặc trưng của khoa học gồm nhiều ngành, khoa học liên quan.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

1.1. Cho biết đối tượng của hóa phân tích.

1.2. Phân biệt phân tích định tính và phân tích định lượng.

1.3. Trình bày các bước thực hiện của một quy trình phân tích.

1.4. Hàm lượng I^- trong mẫu nước khoáng trên thị trường được xác định bằng hai phương pháp cho hai kết quả khác nhau. Phương pháp A và B cho kết quả nồng độ I^- lần lượt là là 0,29 mg/lvà 0,007 mg/l. Khi thêm Mn^{2+} vào mẫu nước, nồng độ I^- xác định theo phương pháp A tăng lên trong khi đó phương pháp B thì kết quả không thay đổi. Đánh giá, sự ảnh hưởng của Mn^{2+} tới kết quả xác định I^-trong hai phương pháp A, B?

1.5. Xác định hàm lượng % Fe_3O_4 trong mẫu hợp kim như sau: Hòa tan 1,5419 g mẫu trong dung dịch acid HCl đậm đặc thu được dung dịch chứa Fe^{2+}và Fe^{3+}. Cho acid HNO_3 vào để oxy hóa Fe^{2+}thành Fe^{3+}, pha loãng dung dịch thu được với nước và kết tủa Fe^{3+} bằng dung dịch NH_3. Lọc và rửa kết tủa, nung và sấy kết tủa tới khối lượng không đổi là 0,8525 g Fe_2O_3. Cho biết:

a. Phương pháp được dùng để hòa tan mẫu là gì?

b. Tên gọi của phương pháp phân tích dùng để định lượng Fe_3O_4 theo bản chất phương pháp?

c. Tên gọi của phương pháp phân tích dùng để định lượng Fe_3O_4 theo kỹ thuật phân tích?

d. Tên gọi của phương pháp phân tích dùng để định lượng Fe_3O_4 theo hàm lượng chất khảo sát?

Chương II
NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

MỤC TIÊU

- ***Trình bày được các cách biểu thị nồng độ dung dịch.***
- ***Tính được đương lượng của một chất trong phản ứng hóa học.***
- ***Giải được các bài toán về nồng độ dung dịch dựa trên định nghĩa các loại nồng độ đó.***

2.1. ĐỊNH NGHĨA DUNG DỊCH

Dung dịch là hệ một pha nhiều cấu tử mà thành phần của dung dịch có thể biến đổi trong một giới hạn nhất định. Dung dịch là một hệ phân tán, trong đó pha phân tán (chất tan) dạng rắn (R), lỏng (L), khí (K) và môi trường phân tán (dung môi) cũng có thể ở dạng R, L, K.

Một số cách phân loại dung dịch thường gặp như sau: (1) dựa theo trạng thái pha của dung môi hoặc (2) dựa theo trạng thái tập hợp của chất tan và dung môi. Đối với (1), dung dịch bao gồm ba loại là dung dịch lỏng (nước biển, rượu trong nước, nước ngọt có gas), dung dịch rắn (hợp kim) và dung dịch khí (không khí). Đối với (2), dung dịch bao gồm dung dịch K/K (không khí), dung dịch K/L (nước ngọt có gas, bia), L/L (rượu trong nước), R/L (nước biển, đường trong nước), R/R như hợp kim đồng-kẽm. Trong hóa phân tích, hai loại dung dịch thường gặp phổ biến nhất là dung dịch R/L và L/L.

Nồng độ là một đại lượng chỉ hàm lượng của một cấu tử (phân tử hay ion) trong dung dịch. Nồng độ của dung dịch biểu diễn lượng chất tan có trong một đơn vị khối lượng hay một đơn vị thể tích của dung dịch hay dung môi.

2.2. CÁC CÁCH BIỂU DIỄN NỒNG ĐỘ

Nồng độ của dung dịch thường được biểu diễn qua các đại lượng:

m:k hối lượng chất tan (có khối lượng mol M), g

q: khối lượng dung môi, g

$\mathbf{V_x}$: thể tích chất tan, ml

V: thể tích dung dịch nhận được khi hòa tan m gam chất tan hay V_x ml chất tan vào q gam dung môi, ml

d: khối lượng riêng của dung dịch tạo bởi m gam chất tan vào q gam dung môi, g/ml

Trong phân tích, người ta thường biểu diễn nồng độ theo các cách sau đây:

2.2.1. Nồng độ mol

Nồng độ mol hay còn gọi nồng độphân t ử, ký hiệu C_M, biểu diễn sốmol ch ất tan có trong 1 lít dung dịch, đơn vịlà mol/l (ký hi ệu là M).

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} \text{(n ếu V là lít)} \quad (2.1)$$

$$C_M = \frac{n}{V} \times 1000 = \frac{m}{M \times V} \times 1000 \text{ (nếu V là mililít)} \quad (2.2)$$

Ghi chú:

Nồng độ mol cũng được biểu diễn bởi số milimol chất tan có trong 1 mililít dung dịch.

$$\text{Số milimol} = \frac{m\ (mg)}{M\ (\frac{g}{mol})}$$

1 milimol = 10^{-3}mol

Milimol (mmol) có số trị bằng khối lượng mol và được biểu diễn bằng miligam (mg). Ví dụ: 1 milimol $H_2C_2O_4.2H_2O$ bằng 126,06 mg.

Ví dụ 2.1

Mô tả cách chuẩn bị 2,000 lít dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1050 M từ $H_2C_2O_4.2H_2O$ (126,06 g/mol).

Giải

Để xác định lượng chất tan cần phải lấy để hòa tan và pha loãng thành 2,000 lít dung dịch, cần chú ý rằng 1 mol $H_2C_2O_4.2H_2O$ cho tương ứng 1 mol $H_2C_2O_4$. Vì vậy, để điều chế dung dịch này chúng ta cần:

Số mol $H_2C_2O_4.2H_2O$ = 2,000 ×0,1050 = 0,2100 mol

Khối lượng $H_2C_2O_4.2H_2O$ cần lấy là:

0,2100 mol ×126,06 g/mol = 26,47 g.

Hòa tan 26,47 g $H_2C_2O_4.2H_2O$ và thêm nước để được 2,00 lít.

2.2.2. Nồng độ phần khối lượng

❖ Nồng độ phần khối lượng (khối lượng /khối lượng, w/w): biểu diễn dưới dạng tỉ lệ khối lượng chất tan với khối lượng dung dịch.

$$\text{Nồng độ phần khối lượng} = \frac{m}{m+q} \times F \quad (2.3)$$

Trong đó: F là hệ số

Tùy theo giá trị của F mà có các loại nồng độ sau:

❖ *Nồng độ phần trăm (F = 100)*

Nồng độ phần trăm (C%) biểu thị khối lượng chất tan chứa trong 100 gam dung dịch hay hỗn hợp.

$$C\% = \frac{m}{m+q} \times 100 \quad (2.4)$$

❖ ***Nồng độ phần triệu*** *(F = 10^6)*, ký hiệu: Cppm (part per million), biểu thị khối lượng chất tan chứa trong 10^6 gam dung dịch hay hỗn hợp.

$$C_{ppm} = \frac{m}{m+q} \times 10^6 \quad (2.5)$$

❖ **Nồng độ phần tỷ** *(F = 10^9)*, ký hiệu là Cppb (part per billion), biểu thị số gam chất tan có trong 10^9 gam của dung dịch hay hỗn hợp.

$$C_{ppb} = \frac{m}{m+q} \times 10^9 \quad (2.6)$$

Đối với dung dịch loãng, khối lượng riêng của dung dịch xấp xỉ bằng 1,00 g/ml, nên 1 ppm = 1,00 mg/l và 1 ppb = 1,00 µg/l.

Hay: $$C_{ppm} = \frac{m\,(mg)}{V\,(L)} = \frac{m\,(\mu g)}{V\,(ml)} \quad (2.7)$$

$$C_{ppb} = \frac{m\,(\mu g)}{V\,(L)} = \frac{m\,(ng)}{V\,(ml)} \quad (2.8)$$

Ví dụ 2.2

Tính nồng độ mol của K^+ trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ (329,2 g/mol) 63,3 ppm.

Giải

Dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 63,3 ppm, nghĩa là trong 10^6 g dung dịch chứa 63,3 g $K_3[Fe(CN)_6]$, dung dịch tương đối loãng nên xem khối lượng riêng của dung dịch khoảng 1,00 g/ ml hay 1000 g/l. Vì vậy, nồng độ mol của K^+ là:

$$C_M(K^+) = \frac{63,3}{329,2} \times \frac{1000}{10^6} \times 3 = 5,77 \times 10^{-4}\ M$$

2.2.3. Nồng độ phần thể tích

Nồng độph ần thểtích (thểtích /th ểtích, v/v): bi ểu diễn dưới dạng tỉl ệth ểtích ch ất tan với thểtích dung d ịch.

$$Nồng\ độ\ phần\ thể\ tích = \frac{V_x}{V} \text{ F} \quad (2.9)$$

Tương tự như trong nồng độ phần khối lượng, tùy theo giá trị của F mà có các loại nồng độ như: nồng độ phần trăm, nồng độ phần triệu và nồng độ phần tỉ.

Nồng độ phần thể tích thường sử dụng cho dung dịch L/L.

2.2.4. Nồng độ đương lượng

Cách biểu thị nồng độ này dựa trên khái niệm khối lượng đương lượng (đương lượng gam) của một chất.

2.2.4.1. Đương lượng gam

Đương lượng gam (E) của một nguyên tố hay hợp chất là số phần khối lượng của nguyên tố hay hợp chất đó kết hợp hoặc thay thế vừa đủ với 1,008 phần khối lượng hydro hoặc 8 phần khối lượng oxy hoặc với một đương lượng của bất kỳ chất nào khác đã biết. Không như khối lượng mol, trị số đương lượng gam của một chất không phải là hằng số mà thay đổi tùy theo phản ứng mà nó tham gia.

Mối quan hệ giữa khối lượng đương lượng và khối lượng mol cho ở công thức (2.10).

$$E_X = \frac{M_X}{z} \quad (2.10)$$

Trong đó: E_X (g/eq) là khối lượng đương lượng (đương lượng gam) của chất X, M_X (g/mol) là khối lượng mol của chất X, z là số đơn vị đương lượng của một đơn vị chất, thay đổi theo từng phản ứng mà chất X tham gia.

Trong phản ứng trung hòa, z là số proton (H^+) mà một phân tử acid cho hay base nhận. Trong phản ứng phản ứng oxy hóa khử, z là số điện tử mà chất oxy hóa nhận hoặc chất khử nhường. Trong phản ứng tạo kết tủa, z là số điện tích của cation và anion. Trong phản ứng tạo phức, z là số cặp e mà ion kim loại nhận hay phối tử cho.

Chính vì vậy mà khối lượng đương lượng của một chất sẽ không tính toán được nếu không biết phản ứng hóa học mà nó trực tiếp hoặc gián tiếptham gia.

Ví dụ:

❖ *Đương lượng gam trong phản ứng trung hòa:*

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$$E_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1} \qquad E_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1}$$

$2HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

$$E_{HCl} = \frac{M_{HCl}}{1} \qquad E_{Ba(OH)_2} = \frac{M_{Ba(OH)_2}}{2}$$

$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ (i)

$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$ (ii)

$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$ (iii)

Đương lượng gam của NaOH trong các phản ứng (i), (ii) và (iii) là:

$$E_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{1}$$

Đương lượng gam của H_3PO_4 trong các phản ứng (i), (ii) và (iii) lần lượt là:

Ở phản ứng (i): $E_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{1}$

Ở phản ứng (ii): $E_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2}$

Ở phản ứng (ii): $E_{H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{3}$

❖ *Đương lượng gam trong phản ứng oxy hoá khử:*

Chỉ cần viết nửa phản ứng tham gia vào quá trình oxy hóa khử đó để xác định số electron cho hoặc nhận.

Xét phản ứng oxy hóa ion oxalate bằng ion pemanganate.

$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & E_{MnO_4^-} = \frac{M_{MnO_4^-}}{5} \\ C_2O_4^{2-} - 2e \rightarrow 2CO_2 & E_{C_2O_4^{2-}} = \frac{M_{C_2O_4^{2-}}}{2} \end{cases}$$

Phản ứng oxy hóa giữa $Cr_2O_7^{2-}$ và I^-

$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O & E_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{M_{Cr_2O_7^{2-}}}{6} \\ 2I^- - 2e \rightarrow I_2 & E_{I^-} = \frac{M_{I^-}}{1} \end{cases}$$

❖ *Đương lượng gam trong phản ứng tạo kết tủa và phức chất:*

$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$

$E_{Pb^{2+}} = \frac{M_{Pb^{2+}}}{2}$ $\qquad$ $E_{I^-} = \frac{M_{I^-}}{1}$

$Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$

$E_{Ag^+} = \frac{M_{Ag^+}}{2}$ $\qquad$ $E_{NH_3} = \frac{M_{NH_3}}{1}$

Như vậy, đương lượng gam phụ thuộc vào phản ứng nên nồng độ đương lượng của một chất cũng thay đổi theo phản ứng. Do đó trong thực tế khi biểu diễn nồng độ các chất thì người ta thường dùng nồng độ mol và chỉ khi tính toán kết quả phân tích người ta mới chuyển sang nồng độ đương lượng để đơn giản trong tính toán.

2.2.4.2. Nồng độ đương lượng

Nồng độ đương lượng (hay độ nguyên chuẩn) của một dung dịch là số đương lượng gam của chất đó hòa tan trong 1 lít dung dịch hoặc số mili đương lượng gam của chất đó có trong một 1 ml dung dịch, ký hiệu C_N hoặc N.

Ví dụ: dung dịch NaOH 0,15 N nghĩa là trong 1 lít dung dịch có 0,15 eq NaOH hay trong 1 mililít dung dịch có chứa 0,15 meq NaOH.

Vì vậy, đối với một dung dịch A nồng độ đương lượng ($C_{N(A)}$) được biểu diễn bởi các phương trình:

$$N_A = \frac{eq_A}{V\ (L)} \qquad (2.11)$$

$$N_A = \frac{meq_A}{V\ (ml)} \qquad (2.12)$$

$$N_A = \frac{eq_A}{V\ (ml)} \times 1000 \qquad (2.13)$$

Trong đó:

eq_A: số đương lượng gam của chất A

$$eq_A = \frac{m_A\ (g)}{E_A\ (g/eq)} \qquad (2.14)$$

meq_A: số mili đương lượng gam của chất A

$$meq_A = \frac{m_A\ (g)}{mE_A\ (g/meq)} \qquad (2.15)$$

mE_A là mili đương lượng gam của chất A.

V: thể tích dung dịch

Từ phương trình (2.11) và (2.12) có thể suy ra:

$$eq_A = V\,(L) \times C_{N(A)}\,(eq/L) \quad (2.16)$$

Hoặc $meq_A = V\,(ml) \times N_A \quad (meq/ml)$ (2.17)

Kết hợp phương trình (2.11) và (2.14) ta được:

$$N_A = \frac{m_A\,(g)}{E_A\left(\frac{g}{eq}\right) \times V\,(l)} \quad (2.18)$$

Kết hợp phương trình (2.12) và (2.15) ta được:

$$N_A = \frac{m_A\,(g)}{mE_A\left(\frac{g}{meq}\right) \times V\,(l)} \quad (2.19)$$

Ví dụ 2.3

Mô tả cách chuẩn bị 2,000 lít dung dịch $Na_2C_2O_4$(134,00 g/mol) 0,1500 N từ $Na_2C_2O_4$ rắn, dung dịch $Na_2C_2O_4$ được sử dụng cho phản ứng chuẩn độ sau:

$$5C_2O_4^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Giải

Áp dụng (2.16) ta có:

Số đương lượng gam của $Na_2C_2O_4 = V\,(l) \times N_A\,(eq/l)$

$= 2{,}000\,(l) \times 0{,}1500\,(eq/l)$

$= 0{,}3000$ eq $Na_2C_2O_4$

Áp dụng (2.14) ta có:

Khối lượng của $Na_2C_2O_4 = eq(Na_2C_2O_4) \times E_{Na_2C_2O_4}$

$$= 0{,}3000 \text{ eq } Na_2C_2O_4 \times \frac{134 \text{ g } Na_2C_2O_4}{2 \text{ eq } Na_2C_2O_4}$$

$= 20{,}10$ g

(Vì trong phản ứng chuẩn độ, $C_2O_4^{2-}$ đã trao đổi 2 điện tử nên $E_{Na_2C_2O_4} = \frac{M_{Na_2C_2O_4}}{2}$)

Vậy, hòa tan 20,10 g $Na_2C_2O_4$ và thêm nước đến 2,000 lít.

Quan hệ giữa nồng độ mol và nồng độ đương lượng được thể hiện qua phương trình (2.20)

$$C_M = \frac{N}{z} \quad (2.20)$$

Hiện nay, cách biểu thị nồng độ đương lượng được dùng ngày một ít dần. Trong một số sách giáo khoa về Hóa phân tích thường không đề cập đến hoặc giới thiệu trong phần phụ lục.

2.2.4.3. Quy tắc đương lượng

Trong một phản ứng hóa học, tổng số đương lượng gam của các chất phản ứng phải bằng nhau.

Hoặc: các chất tác dụng với nhau bằng những số đương lượng gam bằng nhau.

Tổng quát: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Số đương lượng gam A = số đương lượng gam B = số đương lượng gam C = số đương lượng gam D.

Viết tắt: $eq_{(A)} = eq_{(B)} = eq_{(C)} = eq_{(D)}$

Hay $N_A \times V_A = N_B \times V_B$

Ví dụ 2.4

Để chuẩn độ 25,00 ml dung dịch HCl phải dùng hết 15,00 ml dung dịch NaOH 0,0200 M. Tính nồng độ mol của dung dịch HCl.

Giải

Phương trình phản ứng chuẩn độ

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Quy tắc đương lượng: $eq_{HCl} = eq_{NaOH}$

$$25{,}00 \times C_{N(HCl)} = 15{,}00 \times C_{N(NaOH)}$$

Vì trong phản ứng trên $z = 1$ nên $E = M$ tức là $C_N = C_M$

Nên: $N_{(HCl)} = (15{,}00 \times 0{,}0200) / 25{,}00 = 0{,}0120$ N

Và $C_M = 0{,}0120$ M

Ví dụ 2.5

Hòa tan 6,300 g $H_2C_2O_4.2H_2O$ (126,064 g/mol) thành 1 lít dung dịch. Lấy chính xác 25,00 ml dung dịch vừa pha đem chuẩn độ bằng dung dịch NaOH thì thấy hết 20,00 ml dung dịch NaOH. Tính nồng độ mol/l của dung dịch NaOH (biết sản phẩm phản ứng tạo muối trung hòa).

Giải

Phản ứng chuẩn độ:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

Đương lượng gam của $H_2C_2O_4$:

$$E_{H_2C_2O_4} = \frac{M_{H_2C_2O_4}}{2} = \frac{126,064}{2} = 63,032$$

Số đương lượng gam của $H_2C_2O_4$:

$$eq_{H_2C_2O_4}(\text{trong } 25 \text{ ml}) = eq_{NaOH}$$

Hay $$\frac{(6,300 \times 25,00)}{(63,032 \times 1000)} = \frac{20,00 \times N_{NaOH}}{1000}$$

Suy ra: $N_{NaOH} = 0,1249$ N và $C_M = 0,1249$ M

2.2.5. Độ chuẩn (titre)

Độ chuẩn, ký hiệu T, giúp cho việc xác định nhanh nồng độ chất phân tích khi phân tích hàng loạt mẫu.

Độ chuẩn được chia thành hai loại:

a. Độ chuẩn chung: còn gọi là độ chuẩn theo chất chuẩn, ký hiệu T.

Định nghĩa: là số gam chất tan chứa trong 1 ml dung dịch

$$T = \frac{m}{V} \qquad (2.21)$$

m: khối lượng chất tan, g

V: thể tích dung dịch, ml

Ví dụ 2.6

$T_{HCl} = 0,03640$. Điều này có nghĩa là gì?

Giải

Cứ 1 ml dung dịch HCl chứa 0,03640 g HCl.

Ý nghĩa của độ chuẩn: Khi xác định một chất A nếu biết độ chuẩn của thuốc thử R là T_R ta có thể dễ dàng chuyển đổi thành các loại nồng độ khác.

$$C_M(\text{mol/L}) = \frac{T_R}{M_R} \times 1000 \qquad (2.22)$$

Theo ví dụ 2.6, thì nồng độ C_M của HCl là:

$$C_{M(HCl)} = \frac{0,03640}{36,5} \times 1000 = 0,978\ M$$

$$N_R = \frac{T_R}{E_R} \times 1000 (E_R: \text{đương lượng gam của R}) \qquad (2.23)$$

b. Độ chuẩn theo chất cần xác định. Ký hiệu $T_{R/A}$.

Định nghĩa: là số gam chất A cần xác định phản ứng hóa học vừa đủ với 1 ml dung dịch chất chuẩn R.

Ví dụ: $T_{AgNO_3/Cl}$: độ chuẩn của $AgNO_3$ dùng để xác định Cl^- thường được biểu diễn theo Cl^-tức là từ độ chuẩn cho ta biết 1 ml dung dịch chuẩn độ tác dụng với bao nhiêu gam Clo.

Như vậy khi xác định Cl^- trong một mẫu phân tích giả sử đã dùng hết V ml dung dịch có $T_{AgNO_3/Cl}$ thì có thể tính được khối lượng của Clo trong mẫu phân tích.

$$M_{Cl} = T_{AgNO_3/Cl} \times V\ (ml)$$

Từ độ chuẩn theo chất chuẩn T_R và độ chuẩn theo chất cần xác định $T_{R/A}$ có thể chuyển đổi qua lại vì có thể chuyển đổi sang các dạng nồng độ khác:

$$T_{R/A} = \frac{T_R \times E_A}{E_R} \qquad (2.24)$$

$$N_R = \frac{T_{R/A}}{E_A} \times 1000 \quad \text{Hay} \quad T_{R/A} = \frac{N_R \times E_A}{1000} \qquad (2.25)$$

Ví dụ 2.7

Độ chuẩn của dung dịch $K_2Cr_2O_7$ bằng 0,005000 g/ml. Tính độ chuẩn của dung dịch đó theo sắt, cho biết:

$Fe^{2+} - 1e \rightarrow Fe^{3+}$

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

Giải

Áp dụng công thức (2.22) ta có:

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = \frac{T_{K_2Cr_2O_7} \times E_{Fe}}{E_{K_2Cr_2O_7}}$$

Từ các bán phản ứng ta có: $E_{Fe} = M_{Fe} = 55,85$ g/eq

và $E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6} = 49,03$ g/eq

Do đó:

$$T_{K_2Cr_2O_7/Fe} = \frac{0{,}005000 \times 55{,}85}{49{,}03} = 0{,}005696\ gFe/ml$$

2.3. TÍNH TOÁN VỀ NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

2.3.1. Bài toán về pha dung dịch

Ví dụ 2.8

Tính lượng cân Na_2CO_3 cần phải lấy để pha thành 1,000 lít dung dịch có nồng độ 0,1200 N từ muối tinh khiết Na_2CO_3 (106,00 g/mol) được dùng trong phản ứng trung hòa.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Giải

- Đương lượng gam của Na_2CO_3 là: 106,00 / 2 = 53,00 (g/eq)
- Áp dụng công thức:

$$N = \frac{m}{E \times V} \times 1000$$

Lượng gam Na_2CO_3 cần thiết để pha 1,000 lít dung dịch là: m = 0,1200 × 53,00 ×1,000 = 6,360 g

Vậy, cân chính xác 6,360 g Na_2CO_3, hòa tan hoàn toàn vào nước, rồi chuyển toàn bộ lượng dung dịch này sang bình định mức 1 lít, nhớ tráng cốc hòa tan acid ít nhất 3 lần, mỗi lần khoảng 10 ml nước, chuyển hết vào bình 1 lít. Cuối cùng thêm nước đến vạch mức, đảo đều.

Ví dụ 2.9

Tính số mililít dung dịch acid nitric đặc 71,00% (w/w), d = 1,6700 g/ml cần để pha 2,50 lít dung dịch acid nitric 2,000 N.

Giải

- Để pha 2,50 lít dung dịch nồng độ 2 N cần:

$$2{,}50 \times 2{,}000 \times 63{,}00 = 315\ g\ HNO_3$$

- Dung dịch đặc 71,00% nên khối lượng dung dịch acid nitric đặc chứa 315 g acid nitric là: $315 \times \frac{100}{71{,}00}$

- Vậy thể tích dung dịch acid nitric đặc cần lấy là:

$$\frac{315 \times 100}{71{,}00 \times 1{,}6700} = 266 \text{ ml}$$

Ví dụ 2.10

Tính số mililít dung dịch acid hydrochloric đặc 37,23%(w/w), d = 1,190 g/ml cần để pha 500 ml dung dịch acid 10%(w/w), d = 1,047 g/ml.

Giải

- Khối lượng HCl cần có trong 500 ml HCl 10% (w/w) là:

$$m = \frac{10 \times 1{,}047 \times 500}{100} = 52{,}35 \text{ g}$$

- Thể tích HCl đặc cần lấy là:

$$V = \frac{100 \times 52{,}35}{37{,}23 \times 1{,}19} = 118 \text{ ml}$$

2.3.2. Bài toán về chuyển đổi nồng độ

2.3.2.1. Đối với nồng độ phần trăm

Giả sử ta trộn dung dịch 1 có nồng độ% là C_1, thể tích V_1, khối lượng riêng là d_1 với dung dịch 2 có nồng độ% là C_2, thể tích V_2, khối lượng riêng là d_2 để được dung dịch có nồng độ % là C. Người ta chứng minh được:

$$\frac{V_1 d_1}{V_2 d_2} = \frac{C - C_2}{C_1 - C} \qquad (2.26)$$

Ví dụ 2.11

Trộn 600 ml dung dịch HCl 30,1% với 400 ml dung dịch HCl 10,0% thu được dung dịch HCl bao nhiêu % (cho d_1 = 1,150 g/ml, d_2 = 1,047 g/ml).

Giải

Áp dụng công thức (2.26) ta có:

$$\frac{600 \times 1{,}150}{400 \times 1{,}047} = \frac{C - 10{,}0}{30{,}1 - C}$$

Giải ra ta được: C = 22,5%.

Ví dụ 2.12

Cần bao nhiêu ml dung dịch HNO_3 25% (d = 1,19 g/ml) trộn với dung dịch HNO_3 5% (d = 1,04 g/ml) để được 1 lít dung dịch HNO_3 10%.

Giải

$$\frac{V_1 \times 1{,}19}{(1-V_1) \times 1{,}04} = \frac{10-5}{25-10} = \frac{1}{3}$$

V_1 = 0,0225 (lít)

Ví dụ 2.13

Cần thêm bao nhiêu nước vào 1 lít dung dịch amoniac 24% có tỷ trọng 0,910 để được dung dịch 5%.

Giải

Đây là trường hợp pha loãng dung dịch, trong đó dung dịch thứ 2 là H_2O có nồng độ % bằng 0 và khối lượng riêng là 1 g/ml. Áp dụng (2.12) ta có:

$$\frac{1 \times 0{,}91}{(V_2) \times 1} = \frac{5-0}{24-5} = \frac{5}{19}$$

V_2 = 3,458 l = 3458 (ml)

Nghĩa là lượng nước cần thêm là 3458 (ml).

2.3.2.2. ***Đối với nồng độ*** C_M, *N*

Giả sử phải trộn V_1 ml dung dịch thứ nhất có nồng độ là C_1 với V_2 ml dung dịch thứ hai có nồng độ là C_2 để được dung dịch có nồng độ là C, thể tích là $V = V_1 + V_2$ (ml). Trên đây chính là sự pha loãng dung dịch 1 bằng dung dịch 2 có nồng độ bé hơn (dung dịch 2 có thể là nước) để được dung dịch mới có nồng độ cần pha. Khi đó ta có:

$$V_1 \times C_{M_1} + V_2 \times C_{M_2} = V \times C_M$$

Hoặc

$$V_1 \times N_1 + V_2 \times N_2 = V \times N \qquad (2.27)$$

❖ *Các ví dụ:*

1. Pha 1,5 lít dung dịch H_2SO_4 0,50 M với 1 lít dung dịch H_2SO_4 0,20 M được dung dịch bao nhiêu M.

Áp dụng công thức (2.27) thay sốvào ta có:

$1,5 \times 0,50 + 1 \times 0,20 = 2,5 \times M \rightarrow M = 0,38$

2. Cần bao nhiêu mililít dung dịch NaCl 0,500 N trộn với 1,00 lít dung dịch NaCl 0,100 N để được 1,50 lít dung dịch NaCl 0,200 N.

Áp dụng (2.27) ta có:

$V_1 \times 0,500 + 1,00 \times 0,001 = 1,50 \times 0,200 \rightarrow V_1 = 0,40$ (lít) = 400 ml

3. Cần phải lấy bao nhiêu mililít dung dịch acid HCl 0,50 M đểpha thành 1,0 lít dung dịch HCl 0,10 N.

Đây cũng là sựpha loãng dung d ịch trong đó nước là dung dịch thứ hai có nồng độb ằng không. Do đó áp dụng (2.27) ta có:

$V_1 \times 0,50 + V_2 \times 0 = 1 \times 0,10 \rightarrow V_1 = 0,20$ (lít) = $2,0.10^2$ml

Vậy cần lấy chính xác 0,2 lít dung dịch HCl 0,50 M, chuyển toàn bộ sang bình định mức 1 lít, thêm nước đến vạch mức, đảo đều dung dịch.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

2.1. Phân biệt các loại nồng độ:

a. Các loại nồng độ phần trăm: w/w, w/v, v/v

b. C_M và C_N

c. ppm và ppb

2.2. Tính nồng độ mol của các dung dịch sau:

a. $AgNO_3$, 117,4 g/l

b. $BaCl_2$, $2H_2O$, 200 mg/l

c. KSCN, 0,972 g/l

d. Na_2SO_4, 720 mg/72ml

e. 3,285 mol NaCl hòa tan thành 700 ml dung dịch

f. 2,006 g $CuSO_4.5H_2O$ hòa tan thành 100,0 ml dd.

g. 30,00 ml dd NaOH 5,0M pha loãng thành 100,0 ml dd.

2.3. Tính nồng độ đương lượng của các dung dịch sau:

a. 1,29 mol acid sulfuric hòa tan thành 500,0 ml dung dịch dùng cho phản ứng sau:

$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

b. 0,904 mol H_3PO_4 hòa tan thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$3KOH + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$

c. 0,827 mol $Al(OH)_3$ hòa tan thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$

d. Hòa tan 1,38 g KOH thành 500,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$3KOH + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$

e. Tính nồng độ đương lượng của dung dịch Na_2CO_3 khi sử dụng một thể tích HCl 0,1 N là 30,60 ml để trung hòa 150 ml mẫu thử.

f. 2,18 g NaH_2PO_4 hòa tan thành 1,500 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$3NaH_2PO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow Al(NaHPO_4)_3 + 3H_2O$

g. 0,728 g KH_2PO_4 hòa tan thành 250,0 ml dd dùng cho phản ứng sau:

$KH_2PO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow KBaPO_4 + 2H_2O$

2.4. Cần pha chế một dung dịch trong đó nồng độ acid acetic 0,17 M và natri acetat 0,29 M. Trình bày cách pha 500 ml dung dịch này từ natri acetat tinh khiết hóa học và acid acetic đặc 17 M.

2.5. Trình bày cách pha các dung dịch sau:

a. 500,0 ml dd KH_2PO_4 0,20 N dùng cho phản ứng sau:

$$KH_2PO_4 + 2NaOH \rightarrow KNa_2PO_4 + 2H_2O$$

b. 500,0 ml dd H_2SO_4 0,11N từ H_2SO_4 đặc 18,0 M dùng cho phản ứng sau:

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$$

c. 750,0 ml dd $Ba(OH)_2$ 0,11 N từ hóa chất $Ba(OH)_2$ tinh khiết dùng cho phản ứng sau:

$$Ba(OH)_2 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow Ba(Na_2PO_4)_2 + 2H_2O$$

2.6. Có bao nhiêu gam H_2SO_4 chứa trong dung dịch nếu trung hòa dung dịch H_2SO_4 này tốn mất 20,00 ml dung dịch NaOH có T_{NaOH} = 0,004614 g/ml.

2.7. Cần phải thêm bao nhiêu nước vào 2 lít dung dịch NaOH 40%, d = 1,43 g/ml để có dung dịch kiềm 10%.

2.8. Cần phải lấy bao nhiêu mililít dung dịch KOH 27,3% có tỷ trọng 1,260 g/ml để pha thành 1 lít dung dịch KOH 0,20 N.

2.9. Nồng độ đường (glucose, $C_6H_{12}O_6$) trong máu người khoảng 80 mg/100 ml trước bữa ăn và 120 mg/100 ml sau khi ăn. Chuyển đổi nồng độ đường trong máu trước và sau khi ăn sang nồng độ mol.

2.10. Xác định nồng độ mol của K^+ trong dung dịch biết rằng dung dịch chứa $K_3Fe(CN)_6$ 63,3 ppm. Biết khối lượng mol của $K_3Fe(CN)_6$ là 329,3 g/mol.

2.11. Một dung dịch được điều chế bằng cách hòa tan 5,76 g $KCl.MgCl_2.6H_2O$ (277,85 g/mol) trong nước và định mức tới 2,000 lít. Hãy tính:

a. Nồng độ mol của Mg^{2+}

b. Nồng độ mol của Cl^-

c. Số milimol Cl^- trong 25,0 ml dung dịch trên

d. Nồng độ ppm K^+

Chương III
XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM TRONG PHÂN TÍCH

MỤC TIÊU

- ***Biểu diễn đúng chữ số có nghĩa của dữ liệu thực nghiệm.***
- ***Xác định được các loại sai số trong phân tích, phân biệt độ đúng, độ*** *chính xác.*
- ***Trình bày được các cách phát hiện và giảm thiểu sai số trong phân*** *tích.*
- ***Ứng dụng toán thống kê để xử lý các kết quả thu được từ thực nghiệm.***
- ***Trình bày kết quả phân tích đảm bảo được mức độ chính xác theo yêu cầu.***

Khi thiết kế và đánh giá một phương pháp phân tích, ngoài việc chúng ta phải theo dõi và kiểm soát quy trình phân tích thì khi kết thúc phân tích, chất lượng của phép đo, kết quả phân tích rất cần được đánh giá và so sánh với các tiêu chí thiết kế ban đầu.

Khi tiến hành phép phân tích với một mẫu bất kỳ, qua đó bao giờ chúng ta cũng có được các kết quả (số liệu) từ thực nghiệm. Câu hỏi đặt ra là: Số liệu thu được có gần với giá trị thực có của mẫu không? Quá trình phân tích có mắc phải sai số không? Giá trị thực nằm ở khoảng nào của các số liệu thực nghiệm? v.v…

Sai số trong phân tích là không thể tránh khỏi, tuy nhiên trong quá trình phân tích cần khống chế sai số ở mức thấp nhất có thể, có nghĩa là kết quả thu được khi tiến hành một phép phân tích luôn luôn mắc phải sai số. Giá trị thực của mẫu đo là đại lượng không thể xác định, nhưng nếu xác định được các sai số trong quá trình phân tích thì có thể ước lượng giá trị thực nằm trong khoảng nào của giá trị thực nghiệm. Vì vậy việc xử lý kết quả sau quá trình phân tích là luôn luôn cần thực hiện, qua đó đánh giá kết quả thu được đúng và chính xác đến mức độ nào. Thông thường cần tiến hành phân tích nhiều lần và áp dụng toán thống kê để đánh giá độ tin cậy của số liệu với mức độ xác suất được ấn định trước.

Chương này giới thiệu về chữ số có nghĩa, các nguồn sai số và đánh giá sai số trong các phép đo phân tích, ảnh hưởng của sai số đo lường đến kết quả phân tích và phân tích số liệu thống kê.

3.1. CHỮ SỐ CÓ NGHĨA VÀ LÀM TRÒN SỐ

Một dữ liệu phân tích thu được từ *đo lường trực tiếp* hoặc *tính toán gián tiếp* đều phải ghi bằng các chữ số có nghĩa (CSCN). Để ghi đúng CSCN, cần thiết phải nắm vững về quy tắc CSCN. Quy tắc CSCN đưa ra một số quy ước về ghi chép và làm tròn các số liệu trong đo lường mà mọi nhà nghiên cứu thực nghiệm cần phải tuân thủ.

3.1.1. Chữ số có nghĩa trong số đo trực tiếp

Chữs ố có nghĩa bao gồm các chữs ốtin c ậy cùng với một chữs ố không tin cậy (chữs ốb ất định, CSBĐ).

- Chữ số có nghĩa không tin cậy: là chữ số đứng sau cùng về bên phải của số đo. Chỉ có duy nhất một CSCN không tin cậy trong mỗi số đo.

- Chữ số có nghĩa tin cậy: là tất cả các chữ số đứng trước CSCN không tin cậy và tận cùng về bên trái bằng một chữ số khác chữ số 0.

Một số đo có thể có một hay nhiều CSCN tin cậy. Càng nhiều CSCN thì phép đo càng chính xác.

Vềnguyên t ắc, sốli ệu phải được ghi sao cho chỉ một chữ số cuối cùng là còn nghi ngờ, mọi chữ số còn lại là chắc chắn. Như vậy, dữ liệu phân tích phải được trình bày sao cho phản ánh được độ tin cậy của phép đo.

Một số đo **trực tiếp** có thể có nhiều CSCN tin cậy (chữ số chắc chắn) nhưng duy nhất chỉ có một CSCN không tin cậy (chữ số nghi ngờ) đứng ở sau cùng kể từ trái sang phải. CSCN phản ánh mức độ chính xác của dụng cụ đo lường.

Ví dụ 3.1

Số **8,164:** có bốn chữ số có nghĩa, có ba chữ số tin cậy (8, 1, 6) và có một chữ số bất định (4).

Đối với kết quả đo trực tiếp, dựa vào thông sốk ỹthu ật của thiết bị đo đểghi ch ữs ốtin c ậy và chữs ốb ất định.

Khi đọc thể tích trên thang đo ghi trên burette được chia độ đến 0,1 ml, thì kết quảph ải được ghi đến chữs ốch ỉph ần trămml vì ph ần mười ml là sốch ắc chắn (tin cậy), còn phần trăm ml là sốnghi ng ờ(b ất định).

Ví dụ: Đọc thể tích trên burette, ghi được số đo là 14,25 ml. Số này có tất cả bốn CSCN, phân loại như sau:

5 là CSCN không tin cậy.

1, 4, 2 là các chữ số có nghĩa tin cậy.

Sở dĩ gọi các chữ số 1, 4, 2 là CSCN tin cậy là vì trên burette có chia độ chính xác đến 0,1 ml thì ai cũng đọc thấy rõ chữ số này. Chữ số 5 thuộc loại CSCN không tin cậy vì mực chất lỏng nằm khoảng giữa hai vạch chia, nhiều người đọc phải ước lượng bằng mắt và do đó có sự chênh lệch, có khi đọc thành 14,24 ml hoặc 14,26 ml.

❖ *Quy* ***tắc xác định chữ số có nghĩa***

- *Quy tắc 1:* Tất cả các chữ số khác không đều là CSCN

Ví dụ 3.2

3,21 : có 3 CSCN

0,463 : có 3 CSCN

0,00149 : có 3 CSCN

78 : có 2 CSCN

- *Quy tắc 2:* Đối với chữ số "0":

- Số "0" không là số có nghĩa khi nó đứng trước số khác không.
- Số "0" là số có nghĩa khi chữ số 0 đứng giữa hoặc đứng sau các chữ số khác không.

Ví dụ 3.3

3**0**4 : có 3 CSCN

0,3**0**4 : có 3 CSCN

0,03**0**4 : có 3 CSCN

0,3**04****0** : có 4 CSCN

Ví dụ 3.4

V = 28,75 ml : có 4 CSCN, "5" là CSBĐ

m = 0,0020 g : có 2 CSCN, "0" là CSBĐ

m = 4,06 g : có 3 CSCN, "6" là CSBĐ

d = 0,15 (cm) : có 2 CSCN, "5" là CSBĐ.

- *Quy tắc 3:* Đối với dạng số lũy thừa thập phân, chữ số ở phần nguyên là CSCN, bậc lũy thừa không là CSCN.

Ví dụ 3.5

$0,000260 = 2,60.10^{-4}$ có 3 CSCN (cách biểu diễn ký hiệu khoa học)

$7,3\ g = 7,3.10^{3}$ mg có 2 CSCN (bảo toàn CSCN khi chuyển đổi đơn vị)

3.1.2. Chữ số có nghĩa trong số đo gián tiếp

Như đã định nghĩa, số đo gián tiếp là số đo tính được từ các số đo trực tiếp thông qua một hoặc vài biểu thức toán học nào đó. Sai số của số đo trực tiếp có ảnh hưởng đến kết quả của số đo gián tiếp, nên số đo gián tiếp cũng phải được ghi chép theo nguyên tắc của CSCN.

- ***Đối với phép cộng trừ***: chỉ giữ lại ở kết quả cuối cùng số thập phân bằng đúng số thập phân của số hạng có số thập phân ít nhất.

Ví dụ 3.6

$$\begin{array}{r} 137,3 \\ +\ 2,12 \\ \hline 139,42 \end{array}$$ làm tròn thành 139,4

$$\begin{array}{r} 7,26 \times 10^{14} \\ -\ 6,58 \times 10^{14} \\ \hline 0,68 \times 10^{14} \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} 18,998\ 4032 & \text{(F)} \\ +\ 18,998\ 4032 & \text{(F)} \\ +\ 83,798 & \text{(Kr)} \\ \hline 121,794\ 8064 & \end{array}$$ làm tròn thành 121,**794**

$$\begin{array}{rl} 2,431 \times 10^{5} & \\ +\ 3,102 \times 10^{3} & \rightarrow \\ +\ 0,885 \times 10^{6} & \end{array} \qquad \begin{array}{rll} & 2,431 & \times 10^{5} \\ +\ & 0,03102 & \times 10^{5} \\ +\ & 8,85 & \times 10^{5} \\ \hline & \mathbf{11,31} & \times 10^{5} \end{array}$$

- ***Đối với phép nhân và chia:*** cần giữ lại ở kết quả cuối cùng số CSCN bằng đúng số chữ số có nghĩa của thừa số có số CSCN ít nhất.

Ví dụ 3.7

7,2 ×0,481 = 3,4632 làm tròn thành 3,5

$4{,}78 \times 10^{-5} \times 1{,}23 = 5{,}88 \times 10^{-5}$

$5{,}3561 \times 10^{12} \times \mathbf{2{,}9} \times 10^{-19} = \mathbf{1{,}6} \times 10^{-6}$

$\mathbf{34{,}60} \div 2{,}46287 = \mathbf{14{,}05}$

- ***Đối với phép lũy thừa hoặc căn số:*** Khi nâng lên lũy thừa hoặc lấy căn số, trong đó số phải nâng lên luỹ thừa hoặc con số ở dưới căn số có bao nhiêu CSCN thì ta cũng giữ nguyên bấy nhiêu CSCN trong kết quả. Ví dụ: $0{,}16^2 = 0{,}0256 \approx 0{,}026$.

- *Đối với phép logarit:* Khi lấy logarit của một số, số chữ số bên phải dấu thập phân phải bằng số chữ số có nghĩa ở số ban đầu.

$\underbrace{\text{Log}(6{,}242 \times 10^{-8})}_{\text{4 số nghĩa}} = \underbrace{-7{,}2047}_{\text{4 số sau dấu phẩy}}$

Ví dụ 3.8

- log $\mathbf{4{,}2}.10^{-6} = 4, \mathbf{47}$ Log $\mathbf{2{,}79}.10^{-5} = 4, \mathbf{554}$

Ngược lại, khi chuyển từ logarit sang số tự nhiên, kết quả sẽ có số chữ số có nghĩa bằng số chữ số sau dấu thập phân.

Ví dụ 3.9

Antilog $(-5{,}\mathbf{48}) = 10^{-5{,}\mathbf{48}} = \mathbf{3{,}3}.10^{-6}$

Log $0{,}00\mathbf{1237} = -2{,}\mathbf{9076}$ antilog $4{,}\mathbf{37} = \mathbf{2{,}3}, 10^4$

Log $\mathbf{1237} = 3{,}\mathbf{0924}$ $10^{4{,}\mathbf{37}} = \mathbf{2{,}3}, 10^4$

Log $\mathbf{3{,}2} = 0{,}\mathbf{51}$ $10^{-2{,}\mathbf{600}} = \mathbf{2{,}51}, 10^{-3}$

$\underbrace{10^{6{,}142}}_{\text{3 số sau dấu phẩy}} = \underbrace{\mathbf{1{,}39}}_{\text{3 số có nghĩa}} \times 10^6$

- ***Đối với kết quả phải tính toán qua nhiều bước***: Các bước trung gian không tính CSCN mà chỉ làm tròn số CSCN cần thiết ở kết quả cuối cùng.

Ví dụ 3.10

$6{,}78 \times 5{,}903 \times (5{,}489 - 5{,}01)$

$= 6.78 \times 5{,}903 \times 0{,}\underline{479}$

$= 19{,}1707$

$= 19$

$$\frac{1{,}002 - 0{,}999}{3{,}754} = \frac{0{,}003}{3{,}754}$$

$$= 7{,}99.10^{-4}$$

$$= 8.10^{-4}$$

- *Bảo toàn lượng CSCN khi đổi đơn vị:* Khi muốn chuyển đổi đơn vị đo lường để thuận lợi cho việc tính toán kết quả đo cuối cùng, số lượng chữ số có nghĩa của số đo phải được giữ nguyên bằng cách dùng dấu khoa học.

Ví dụ: chuyển 0,14 g ra đơn vị mg, số 0,14 g có 2 CSCN nên không chuyển thành 140 mg (3 CSCN) mà phải là $1{,}4.10^2$ mg.

3.1.3. Cách làm tròn số

Khi làm tròn tới số thập phân i thì chỉ xét số thập phân liền sau là (i+1) theo nguyên tắc như sau:

- Chữ số 1 – 4: bỏ đi
- Chữ số 6 – 9: bỏ đi và thêm 1 đơn vị vào chữ số đứng trước nó
- Chữ số 5: Nếu sau số 5 không có chữ số nào khác không thì làm tròn thành số chẵn gần nhất. Nếu sau số 5 có bất kể số khác không nào thì bỏ số 5 và thêm vào chữ số đứng trước nó một đơn vị.

Ví dụ 3.11

32,24 làm tròn thành 32,2

32,26 làm tròn thành 32,3

32,350 làm tròn thành 32,4

32,250 làm tròn thành 32,2

32,351 làm tròn thành 32,4

32,2501 làm tròn thành 32,3

3.2. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

3.2.1. Trung bình và trung vị

❖ **Trung bình**(mean), ký hi ệu: $\overline{x}$

Trung bình, trung bình cộng hay trung bình mẫu, là những từ đồng nghĩa và là thương số của phép chia tổng kết quả của những phép đo riêng biệtcho s ốl ần đo mẫu.

Giả s ử ta ti ến hành đo một mẫu với n lần đo cho n kết quả riêng biệt x_i: $x_1, x_2, x_3, \ldots x_n$. Giá trịtrung bình c ộng sẽ là:

$$\overline{x} = \frac{x_1+x_2+x_3+\cdots+x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad (3.1)$$

$\overline{x}$ là giá trị gần đúng với giá trị thực của đại lượng cần đo.

❖ **Trung vị**(median), x_{med}

Trung vị là giá trị ở giữa tập kết quả. Sắp xếp các kết quả theo thứ tự tăng dần hoặc giảm dần, trung vị được xác định là giá trị ở giữa nếu tập mẫu lẻ hoặc là giá trị trung bình cộng của hai giá trị ở giữa nếu tập mẫu chẵn.

Trung vị khác với trung bình cộng ở chỗ không chịu ảnh hưởng của các giá trị đầu mút của phép đo. Trong trường hợp lý tưởng, trung bình và trung vị phải trùng nhau nhưng thường điều đó không xảy ra, đặc biệt là nếu số lần đo không lớn.

Ví dụ 3.12

Một dung dịch chứa Fe(III) đã biết trước nồng độ Fe(III) là 20,00 ppm được chia thành 6 phần bằng nhau. Cùng một quy trình phân tích xác định hàm lượng Fe(III) trong 6 phần này, thu được kết quả như sau:

Lần phân tích	1	2	3	4	5	6
Kết quả đo	19,4	20,3	19,6	19,5	19,8	20,1

Hãy tính giá trịtrung bình và trung v ịc ủa dãy sốli ệu trên.

Giải

- Giá trịtrung bình: $\bar{x} = \frac{19,4 + 20,3 + 19,6 + 19,5 + 19,8 + 20,1}{6}$

$$= 19,78 \approx 19,8$$

- Giá trị trung vị:

  Sắp sếp theo thứ tự tăng dần: 19,4; 19,5; **19,6; 19,8**; 20,1; 20,3

  $x_{med} = \frac{19,6 + 19,8}{2} = 19,7$

3.2.2. Độ chính xác

Độ chính xác (accuracy) = độ chụm (precision) + độ đúng (trueness)

Độ chụm hay còn gọi là độ tập trung hay độ lặp lại của phép đo. Độ chụm dùng để chỉ sự sai khác giữa các giá trị x_i so với giá trị trung bình. Độ chụm chỉ mức độ dao động của các kết quả đo độc lập quanh trị giá trung bình, được đặc trưng bởi độ lệch của các kết quả phân tích quanh giá trị trung bình với các lần thí nghiệm của cùng một phương pháp.

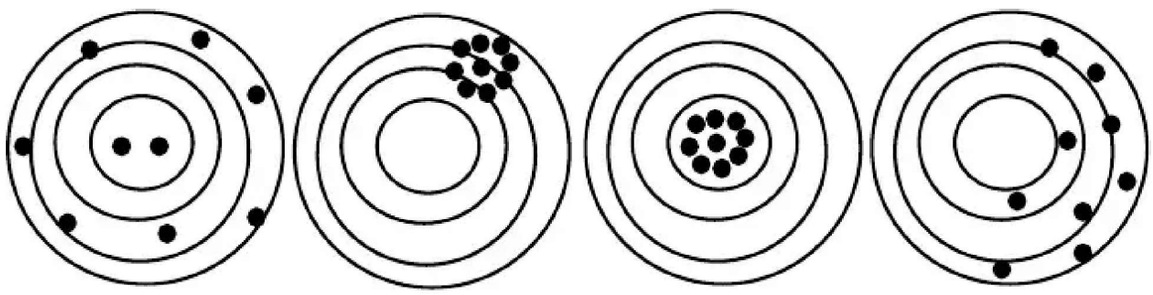
Các kết quả thí nghiệm càng tập trung nếu các lần thí nghiệm có kết quả đo được càng gần nhau. Cần phân biệt rằng độ chụm cao không có nghĩa là kết quả phân tích chính xác mà chỉ nói lên cách thực hiện phân tích tốt.

Một số thuật ngữ được sử dụng để mô tả độ chụm của các kết quả đo là: độ lệch chuẩn, phương sai, hệ số tương quan.

Độ đúng(trueness) là độ gần đúng của giá trị đo (x) với giá trị thực (true value - μ) hoặc được chấp nhận là giá trị thực (accepted value).

$$\text{Độ đúng} = x - \mu$$

Độ đúng được đặc trưng bởi độ lệch của kết quả phân tích so với giá trị thực, chính là biểu thị của sai số, kết quả càng đúng, sai số mắc phải càng nhỏ, điều này nói lên mức độ đúng đắn của phương pháp. Độ đúng được đánh giá thông qua sai số tuyệt đối và sai số tương đối. Hình dưới đây (Hình 3.1) sẽ mô tả khái niệm về độ chính xác.



(a) (b) (c) (d)

Hình 3.1: Mô tả độ chính xác

a. Không chụm + đúng = không chính xác
b. Chụm + không đúng = không chính xác
c. Chụm + đúng = chính xác
d. Không chụm + không đúng = không chính xác

3.2.3. Sai số tuyệt đối

Sai số tuyệt đối (E) trong đo lường là hiệu giữa giá trị đo được (x_i) và giá trị th ực x_t ho ặc được chấp nhận là giá trị th ực được cho bởi phương trình (3.2).

$$E = |x_i - x_t| \quad (3.2)$$

Sai số tuyệt đối có thể là số âm hoặc có thể là số dương. Đơn vị của E là đơn vị đo kết quả phân tích. Trong ví dụ 3.12, với kết quả lần phân tích thứ 6 là 20,1 ppm thì sai số tuyệt đối là + 0,1 ppm, với kết quả lần phân tích thứ 5 là 19,8 ppm thì sai số tuyệt đối là - 0,2 ppm.

Khi xác định một số chỉ tiêu nào đó của một mẫu bằng các phương pháp khác nhau, thì phương pháp nào có sai số tuyệt đối nhỏ hơn sẽ có độ đúng cao hơn. Cũng trong ví dụ 3.12 cho thấy kết quả lần phân tích thứ 6 có sai số tuyệt đối là + 0,1 ppm, kết quả lần phân tích thứ 5 là - 0,2 ppm nên lần phân tích thứ 6 có độ đúng cao hơn vì sai số tuyệt đối nhỏ hơn.

Tuy nhiên, khi xác định các chỉ tiêu khác nhau với các hàm lượng khác nhau thì sai số tuyệt đối không cho biết rõ thông tin về độ chính xác của phương pháp đó.

Ví dụ 3.13

Hàm lượng thực của Paracetamol trong viên nén là 500,2 mg; Codein là 30 mg. Sau khi tiến hành xác định theo phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao cho thấy hàm lượng Paracetamol là 500,9 mg và Codein là 30,7 mg, vậy hai hoạt chất trên đều mắc sai số tuyệt đối là + 0,7 mg. Rõ ràng không thể coi việc xác định Paracetamol có độ đúng như xác định Codein chỉvì E b ằng nhau.

3.2.4. Sai số tương đối

Sai số tương đối (E_r)là t ỷs ốgi ữa sai sốtuy ệt đối E và giá trịth ực x_t hoặc được chấp nhận là giá trị thực. Thông thường sai số tương đối được biểu thị dưới dạng phần trăm.

$$E_r = \frac{E}{x_t} \times 100\% = \frac{(x_i - x_t)}{x_t} \times 100\% \quad (3.3)$$

Người ta thường dùng E_r vì cho khái niệm rõ ràng hơn về độ lớn của sai số.

Trong ví dụ 3.13:

- Sai số tuyệt đối khi xác định 2 hoạt chất trên là như nhau: + 0,7 m g,

- Sai số tương đối thì khác nhau:

Với Paracetamol: $E_r = \frac{0,7}{500,2} \times 100\% = 0,14\ \% \approx 0,1\%$

Với Codein: $E_r = \frac{0,7}{30} \times 100\% = 2,28\ \% \approx 2\ \%$

Như vậy sai số tương đối thể hiện rõ hơn độ đúng của phương pháp, với ví dụ (3.13) cho thấy phương pháp này xác định hàm lượng Paracetamol đúng hơn hàm lượng Codein.

3.3. CÁC LOẠI SAI SỐ TRONG PHÂN TÍCH ĐỊNH LƯỢNG

Trong quá trình phân tích định lượng, dù tiến hành hết sức thận trọng thì kết quả cũng không cho ta một giá trị thực, nghĩa là kết quả không đúng hoàn toàn với hàm lượng thực của chất cần xác định. Hay nói cách khác, khi tiến hành phân tích bao giờ cũng phạm sai số.

Căn cứ vào nguyên nhân, có 3 loại sai số tác động lên dữ liệu thực nghiệm: sai số hệ thống, sai số ngẫu nhiên và sai số thô.

3.3.1. Sai số hệ thống

Sai số hệ thống (hay sai số xác định, systematic error): Đây là những sai số do những nguyên nhân cố định gây ra, như do phương pháp, do hóa chất hoặc do dụng cụ,… Vì vậy, sai số hệ thống làm giá trị trung bình lệch khỏi giá trị thực (về phía âm hoặc dương) ảnh hưởng tới độ đúng (Hình 3.1, trường hợp b và d).

Sai số hệ thống là sai số gây ra bởi các nguyên nhân có thể xác định được và vì vậy có thể hiệu chỉnh được. Nguyên nhân sai số cố định lặp đi lặp lại trong mọi lần thí nghiệm không phụ thuộc vào các yếu tố ngẫu nhiên. Sai số hệ thống là một đại lượng không đổi, luôn luôn theo một chiều (có dấu trừ hay cộng) nghĩa là các giá trị thực nghiệm thu được nằm về một phía so với giá trị thực.

❖ **Nguồn gốc của sai số hệ thống**

Ba nguyên nhân chính gây ra sai số hệ thống của dữ liệu thực nghiệm:

• *Do phương pháp:* Sai số xuất hiện do sự khác nhau về bản chất của thuốc thử hay phản ứng làm cơ sở cho phép phân tích. Ví dụ: do phản ứng không hoàn toàn, xảy ra phản ứng phụ, hay do kết tủa không hết, do cộng kết, do đặc tính của chất chỉ thị được dùng,… Đây là nguyên nhân quan trọng nhất làm kết quả phân tích bị sai. Ví dụ, trong phương pháp chuẩn độ, sai số hệ thống do thời điểm ngừng chuẩn độ (điểm kết thúc chuẩn độ) không trùng với điểm tương đương do sử dụng chỉ thị.

Chỉ thị phát tín hiệu (bằng sự thay đổi màu sắc) sát trước hoặc sát sau điểm tương đương. Do đó, phép phân tích chuẩn độ luôn gặp phải sai số hệ thống. Đối với phân tích trọng lượng, kết tủa cần được lọc, rửa sạch, vì kết tủa không rửa sạch sẽ dễ bị nhiễm bẩn bởi các cấu tử lạ và khối lượng của kết tủa sẽ tăng lên, gây sai số.

- *Do công cụ và thuốc thử:*

- Dụng cụ thủy tinh đo lường thể tích chính xác (burette, pipette, bình định mức) có thể sai thể tích với thể tích danh định (do chế tạo, do bẩn bên trong, nhiệt độ,…).

- Thiết bị đo chưa được hiệu chỉnh hoặc do tái sử dụng lâu các linh kiện giảm chất lượng,… Cần kiểm tra định kỳ và hiệu chuẩn thiết bị để phát hiện và loại trừ sai số này.

- *Do cá nhân:* Sai số xuất hiện do sự thiếu hiểu biết, hoặc khuyết tật về sức khoẻ của người thực nghiệm. Ví dụ như vận chuyển mẫu không đúng cách, bỏ qua hiệu chỉnh về nhiệt độ đối với thiết bị đo, rửa kết tủa không sạch hoặc ghi không chính xác chỉ số của thiết bị. Sai số hệ thống còn do "sai số tâm lý", nghĩa là do định kiến của người phân tích, ví dụ, các lần chuẩn độ cố tình đo đúng như thể tích lần trước hoặc lặp lại phép cân lần sau tương tự như lần trước. Ngoài ra, những người phân tích gặp vấn đề về tật khúc xạ như mù màu sẽ gặp khó khăn trong việc xác định sự thay đổi màu sắc (phương pháp chuẩn độ). Hạn chế sai số do cá nhân bằng cách rèn luyện thói quen kiểm tra các chỉ số máy đo và ghi chép kết quả đo trong sổ tay ghi chép.

❖ **Phát hiện và loại trừ sai số hệ thống**

Để hạn chế hoặc triệt tiêu sai số hệ thống do dụng cụ, thiết bị, con người thì cần hiệu chỉnh dụng cụ đo về nhiệt độ môi trường, chuẩn hóa máy đo định kỳ, hình thành hành vi trong phòng thí nghiệm nghiêm túc, cẩn thận, luôn có ý thức tự kiểm tra máy móc và kết quả đo. Ngoài ra, người phân tích cần hình thành thói quen kiểm tra các chỉ số máy đo và ghi chép kết quả đo trong sổ tay ghi chép. Tuy nhiên, để phát hiện không phải đơn giản, có thể thực hiện được nhờ một số phương pháp sau đây:

1. Phân tích mẫu chuẩn: Mẫu chuẩn (standard reference materials, SRMs) là mẫu mà thành phần đã biết và gần với thành phần của mẫu cần phân tích. Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ Quốc gia Hoa Kỳ- NIST cung cấp hơn 1300 mẫu chuẩn bao gồm đá và khoáng chất, hỗn hợp khí, kính, hỗn hợp hydrocacbon, polymer, bụi đô thị, nước mưa và trầm tích sông. Các chất này đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm tra độ chính xác của phương pháp phân tích.

2. Phân tích độc lập: Người ta thường phân tích mẫu bằng 2 phương pháp: phương pháp đang khảo sát và phương pháp độc lập rồi so sánh đối chiếu 2 kết quả thu được. Thường phương pháp độc lập khác xa phương pháp đang khảo sát về nguyên tắc và phải có độ chính xác cao và là phương pháp chuẩn. Ví dụ có thể dùng phương pháp đo quang hoặc cực phổ để kiểm tra phương pháp chuẩn độ đo thế chẳng hạn. Cách chọn này sẽ giảm thiểu khả năng mẫu phân tích có ảnh hưởng như nhau đến cả hai phương pháp.
3. Phân tích mẫu trắng: Mẫu trắng chứa thuốc thử và dung môi nhưng không có chất phân tích. Thông thường, nhiều thành phần mẫu được thêm vào để mô phỏng môi trường phân tích, được gọi là nền mẫu. Các bước tiến hành trên mẫu trắng hoàn toàn tương tự như khi tiến hành trên mẫu thực, do đó, kết quả phân tích mẫu trắng được sử dụng để hiệu chỉnh kết quả mẫu thực. Phân tích mẫu trắng giúp ta đánh giá sai số do tạp chất có trong mẫu thử.
4. Thay chỉnh lượng mẫu: Sai số không đổi có thể được phát hiện bằng cách thay đổi lượng mẫu dùng trong phân tích. Ví dụ, trong phương pháp chuẩn độ, thời điểm dừng chuẩn độ được phát hiện khi chỉ thị đổi màu (thiếu hoặc thừa một giọt thuốc thử). Nếu thể tích dung dịch chất cần xác định nhỏ thì sai số cố định sẽ càng lớn. Do đó, điều chỉnh lượng mẫu hợp lý phù hợp với phương pháp phân tích sẽ giảm sai số cố định.

3.3.2. Sai số ngẫu nhiên

Sai số ngẫu nhiên (sai số không xác định, random error): là sai số xuất hiện trong kết quả của những phép đo lặp lại nhiều lần, làm cho các số liệu dao động hai bên giá trị trung bình (lúc lớn hơn, lúc nhỏ hơn). Sự phân tán của kết quả xung quanh giá trị trung bình là hệ quả trực tiếp của sai số ngẫu nhiên.

Nguồn gốc của loại sai số này không rõ, do những nguyên nhân không cố định, không biết trước, xảy ra ngay khi tiến hành phân tích cùng một phương pháp.

Do đặc tính của nó như vậy mà việc xử lý và đánh giá sai số ngẫu nhiên của mọi phép phân tích là rất quan trọng. Nó cho phép xác định giá trị của phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng của người phân tích, đánh giá so sánh công việc phân tích của các phòng thí nghiệm khác nhau,…

Những sai số ngẫu nhiên không thể loại trừ được, nhưng có thể giảm đến mức thấp nhất bằng cách tăng số lần thí nghiệm lên và có thể xử lý được theo ***các định luật phân bố thống kê toán học***.

3.3.3. Sai số thô

Sai số thô (gross error) làm sai hẳn kết quả phân tích, kết quả bị tách xa khỏi tập hợp số liệu còn lại, trở thành một dữ liệu ngoại lai (outlier). Nguyên nhân gây ra có thể là cẩu thả, đọc sai quả cân, đọc sai vạch đo thể tích, làm đổ quá nhiều dung dịch, dụng cụ đo bị hỏng bất thường, tính toán nhầm,… Sai số này nhiều khi không phát hiện được. Trong tính toán, dĩ nhiên phải loại trừ các kết quả thí nghiệm nào mắc sai số thô. Phương pháp thống kê toán học sẽ giúp ta đánh giá xem giá trị sai số thực nghiệm nào phạm sai số thô.

3.4. ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ GAUSSIAN

3.4.1. Hàm phân bố Gaussian

Bằng cách hệ thống hóa các giá trị đo được và biểu diễn chúng bằng đồ thị, ta sẽ thu được các phân phối: phân phối Gaussian, phân phối t,… Nếu chỉ có sai số ngẫu nhiên, đa số kết quả phân tích thường tuân theo phân phối chuẩn (phân phối chính quy, phân phối Gaussian), trừ các trường hợp phân tích bằng phương pháp đếm (ví dụ, xác định số vi khuẩn trong nước).

Ví dụ: Hiệu chuẩn thể tích của pipette 10 ml dựa trên phép đo khối lượng của 10 ml nước như sau: Sử dụng một bình có nút đã cân trước khối lượng. Lấy 10 ml nước bằng pipette vào bình và cân khối lượng. Đo nhiệt độ của nước để xác định tỷ trọng, từ đó tính thể tích của nước dựa trên khối lượng và tỷ trọng tại nhiệt độ tương ứng. Số lần thí nghiệm lặp lại là 50 lần.

Kết quả đo được tập hợp theo các khoảng thể tích, tính số lần thí nghiệm và phần trăm kết quả đo được trong khoảng thể tích đó (tần số phân bố) được trình bày ở Bảng 3.1.

Bảng 3.1: Tần số phân bố kết quả hiệu chuẩn thể tích pipette 10 ml

Khoảng thể tích, ml	Số lần đo	Tần số phân bố (%)
9,969 - 9,971	3	6
9,972 - 9,974	1	2
9,975 - 9,977	7	14
9,978 - 9,980	9	18
9,981 - 9,983	13	26
9,984 - 9,986	7	14
9,987 - 9,989	5	10
9,990 - 9,992	4	8
9,993 - 0,995	1	2
Tổng thí nghiệm: 50		Tổng phần trăm: 100%

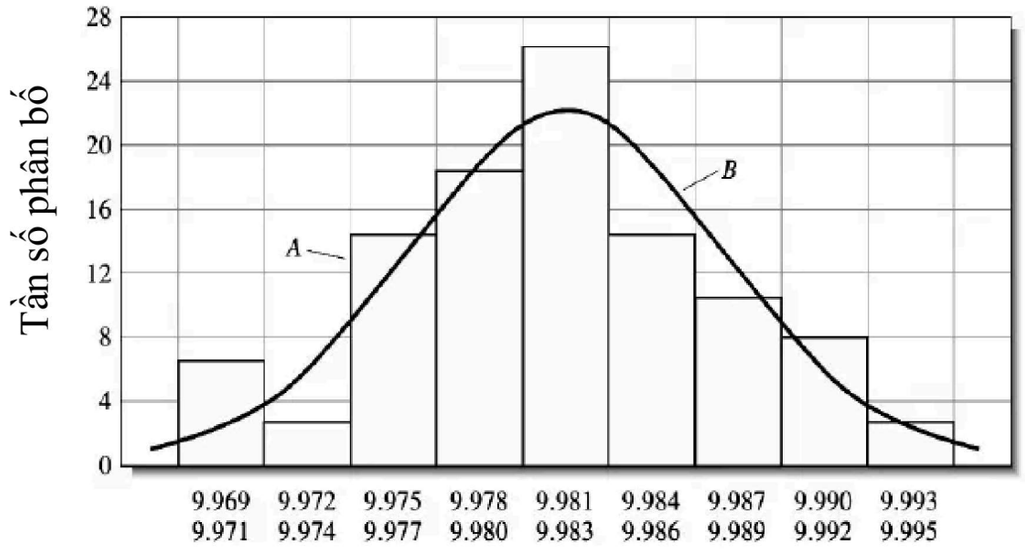
Dựa trên bảng số liệu ở Bảng 3.1, biểu diễn mối quan hệ của phần trăm kết quả đo được theo khoảng thể tích, thu được biểu đồ Hình 3.2.

Từ biểu đồ (Hình 3.2) cho thấy, số liệu thực nghiệm tuân theo phân bố chuẩn (phân bố Gaussian). Theo toán thống kê, với n số lần thực nghiệm vô cùng lớn, hàm phân bố Gaussian mô tả mật độ xác suất của phân bố hay tần sốphân b ốcó d ạng như sau:

$$y = \frac{e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{-z^2/2}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \qquad (3.4)$$

Chỉs ốb ậc trong phương trình (3.4) sẽ đơn giản khi đưa vào biến số z, với z = $\frac{x-\mu}{\sigma}$.

Trong đó: e là cơ sốlogarite t ựnhiên (2,718), x là kết quả của phép đo, μlà trung bình chung c ủa một sốvô h ạn phép đo (population mean). Do đó, $(x-\mu)$ là độl ệch khỏi giá trịtrung bình chung, y là t ần sốxu ất hiện (tần suất) của những giá trị $(x-\mu)$, σ là độ lệch chuẩn tổng quát và là hằng số đặc trưng cho một dãy của một số lớn phép đo gọi là tham số của phân bố đó.

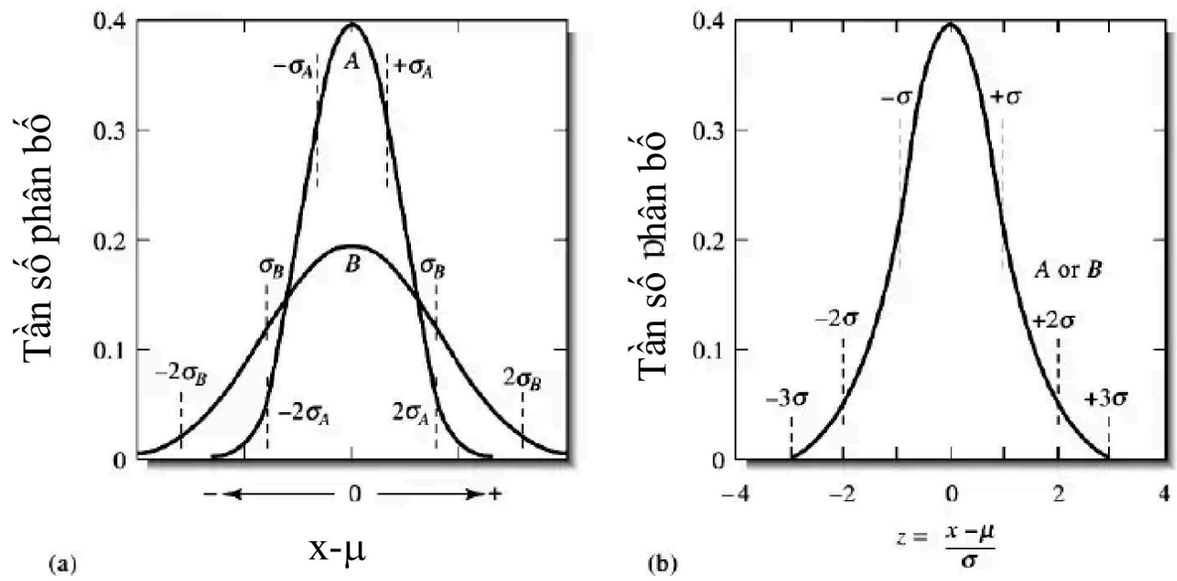


Hình 3.2. Biểu đồ cột phân bố thực nghiệm (A) và phân bố Gaussian (B)

Nếu μ, σ đã biết thì y là hàm của x. Vị trí và dạng của đường cong hoàn toàn xác định bởi các giá trị của hai tham số μvà σ(khi μ tăng lên đồ thị dịch sang phải, μ giảm đồ thị dịch sang trái, khi σ tăng lên đồ thị thấp xuống, khi σ giảm đồ thị cao lên và nhọn hơn). Cực đại của đường cong nằm tại x = μ, các điểm uốn ở x = σ, x = 2σvà x = 3 σ(hay z = 1, z = 2 và z = 3) và x = μ+ σ(Hình 3.3a và 3.3b).

Đối với tập hợp mẫu lớn thì giá trị trung bình chung được xem là giá trị thực được chấp nhận. Với n từ 20 đến 30, sự khác nhau của giá trị trung bình và giá trị trung bình chung không đáng kể. Do đó, (x - μ) là độ lệch khỏi giá trị trung bình chung.

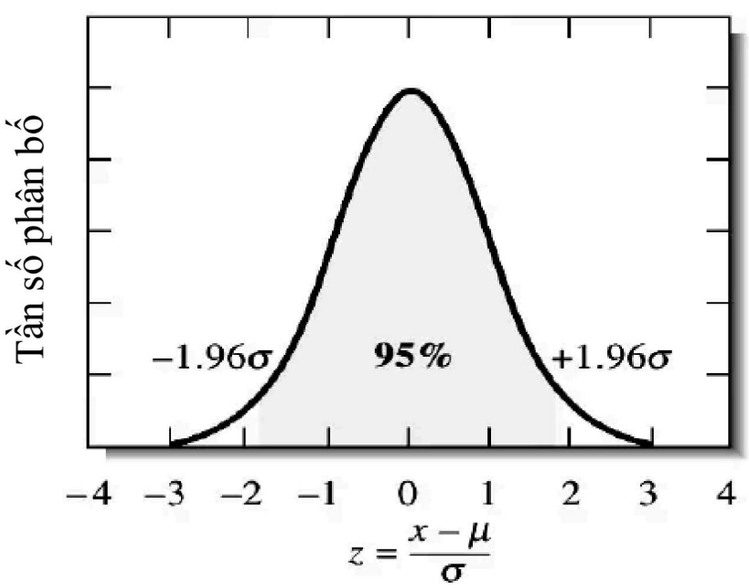
Nếu tập hợp mẫu lớn (n > 30), chỉ có sai số ngẫu nghiên, kết quả đo được có khuynh hướng phân bố đối xứng xung quanh giá trị trung bình chung (Hình 3.2, 3.3). Càng nhiều thí nghiệm lặp lại, kết quả đo được càng tiến tới giá trị trung bình chung hay là giá trị thực được chấp nhận trên đường cong phân bố Gaussian. Trong thực nghiệm, số thí nghiệm lặp lại thường chỉ từ 3 tới 5 lần chứ không thể tiến hành tới hàng trăm hay hàng ngàn lần. Tuy nhiên, dựa trên kết quả thu được từ tập hợp mẫu nhỏ, chúng ta có thể ước lượng được khoảng tin cậy của giá trị thực.



Hình 3.3: (a) Sự phụ thuộc của tần số tương đối theo độ lệch khỏi giá trị trung bình chung (x-μ); (b) Sự phụ thuộc của tần số tương đối theo z

3.4.2. Diện tích của đường Gaussian - xác suất tin cậy p

Lấy tích phân hàm Gaussian trong giới hạn –z tới +z, ta thu được p là xác suất xuất hiện các giá trị đo trong miền -zσ tới +zσ. p gọi là xác suất tin cậy, mức tin cậy hay độ tin cậy thống kê. Diện tích của đường Gaussian cho biết tần suất xuất hiện của kết quả đo hay mức độ tin cậy. Hình 3.4 cho thấy, với mức tin cậy là 95% thì μ sẽ nằm trong khoảng từ x - 1,96σ đến x + 1,96σ (hay x - 1,96 σ< μ< x + 1,96 σ), đây gọi là khoảng tin cậy.



Hình 3.4. Diện tích đường Gaussian tương ứng với xác suất tin cậy 95%

Nếu giới hạn tích phân ± z càng lớn thì diện tích p càng lớn và càng nhiều giá trị nằm ngoài giới hạn ±z. Giá trị z ứng với độ tin cậy p được cho trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2: Giá trị của z ứng với độ tin cậy khác nhau

Độ tin cậy, %	z
50	0,67
68	1,00
80	1,29
90	1,64
95	1,96
96	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

3.5. CÁC ĐẠI LƯỢNG THỐNG KÊ ĐẶC TRƯNG CHO ĐỘ PHÂN TÁN

Khi tiến hành lặp lại một phép đo nhiều lần, cùng một điều kiện giống nhau trong thời gian ngắn (phép đo song song) ta thu được một dãy các dữki ện thực nghiệm. Các khái niệm sau đây đặc trưng cho độphân tán các dữki ện đó.

❖ **Độ lệch chuẩn tổng quát (Population standard deviation)**

Độl ệch chuẩn tổng quát (σ) của một số ất lớn lần đo (n) được cho bởi phương trình:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2}{n}} \qquad (3.5)$$

Trong đó x_i là đại diện cho những phép đo riêng biệt và μ là giá trị trung bình chung của số phép đo vô hạn (μ được xem là giá trị thực, giá trị kỳ vọng).

❖ **Độ lệch chuẩn mẫu** (**Sample standard deviation, s**) hay độ lệch chuẩn của một tập số liệu giới hạn (n < 30), biểu hiện mức độ dao động giữa các giá trị x_i so với giá trị trung bình, cho bởi công thức:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.6)$$

f = n -1 gọi là số bậc tự do. Bậc tự do được coi là các phép đo cần thiết để có thể xác định được kết quảm ột phép đo nào đó. Khi n tiến tới ∞, s gần đúng tốt nhất với σtrong t ập hợp mẫu lớn.

Trong thực tế, μvà σcó th ểkhông bao gi ờ đo được nhưng giá trị trung bình $\bar{x}$ và độ lệch chuẩn mẫu xác định được. Chính vì vậy, độ lệch chuẩn mẫu s được sử dụng phổ biến trong xử lý thống kê.

Độ lệch chuẩn mẫu (còn gọi là sai số bình phương trung bình) là thước đo độ phân tán. s càng nhỏ thì giá trị đo được càng gần với giá trị trung bình. Bình phương của độ lệch chuẩn mẫu (s^2) là phương sai.

❖ **Phương sai (Variance, s^2)**

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (3.7)$$

Mỗi lần đo chúng ta được một giá trị x_i và giá tr ịnày có th ểnh ỏ hơn hay lớn hơn giá trịtrung bình $\bar{x}$. Hiệu của hai giá trị này có thể là một số âm hay dương và khi tổng các hiệu lại có thể bằng số không. Nếu giá trị tuyệt đối của hiệu càng lớn thì số bình phương sẽ càng lớn và càng cho thấy các giá trị đo lệch nhau càng nhiều.

❖ **Độ lệch chuẩn của giá trị trung bình cộng (Standard deviation of the mean)** hay gọi tắt là độ lệch tiêu chuẩn trung bình ($s_{\bar{X}}$).

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3.8)$$

Sự khác nhau giữa độ lệch tiêu chuẩn và độ lệch chuẩn trung bình là ở chỗ, một cái thực hiện một kết quả đơn độc còn cái kia thực hiện kết quả trung bình.

Độ lệch chuẩn đặc trưng cho độ chính xác cho một kết quả đơn độc, còn độ lệch tiêu chuẩn trung bình đặc trưng cho độ chính xác của một phương pháp phân tích.

❖ **Độ lệch chuẩn tương đối (Relative standard deviation, RSD)**

Độ lệch chuẩn tương đối là tỷ số giữa độ lệch chuẩn so với giá trị trung bình. RSD thểhi ện giá trịl ệch rõ hơn s vì được so sánh với giá trị trung bình $\bar{x}$.

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \quad (3.9)$$

RSD cho ta khái niệm rõ hơn về độl ệch chuẩn vì nó được so sánh với giá trịtrung bình $\overline{x}$ của tập dữ liệu. RSD có thể được tính bằng tỷ lệ phần trăm RSD% hay còn gọi là hệ số biến thiên CV (Coefficient of Variation):

$$CV = \frac{S}{\overline{x}} \times 100 \qquad (3.10)$$

Ví dụ 3.14

Phân tích hàm lượng Pb trong một mẫu máu thu được tập kết quả sau: 0,752; 0,756; 0,752; 0,751 và 0,760 ppm Pb. Tính (a) độl ệch chuẩn riêng biệt; (b) độl ệch chuẩn trung bình; (c) phương sai; (d) hệ s ốbi ến thiên của tập sốd ữli ệu này.

Giải

$\overline{x} = 0,754$

s = 0,0038

$s_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{s^2}{n}} = 1,7 \times 10^{-3}$

$s^2 = (0,0038)^2 = 1,4 \times 10^{-5}$

$CV = \frac{0,0038}{0,744} \times 100\% = 0,50\%$

3.6. ƯỚC LƯỢNG σ KHI PHÂN TÍCH ĐẠI TRÀ

Phân tích đại trà là phân tích nhiều mẫu cùng một loại và với cùng một quy trình phân tích, cách phân tích này thường được tiến hành định kỳ tại các phòng thí nghiệm phân tích kiểm tra.

Ví dụ 3.15

Phân tích thủy ngân (Hg) trong 7 mẫu bằng cùng một quy trình phân tích. Tính tổng thể độ l ệch chuẩn mẫu (pooled estimate of the standard deviation, s_{pooled}) dựa vào dữli ệu của 3 cột đầu tiên cho dưới đây.

Mẫu	Sốl ần lặp của mỗi mẫu	Cppm (Hg)(x_i)	$\overline{x}$	$\sum(x_i - \overline{x})^2$
1	3	1,80; 1,58; 1,64;	1,673	0,0259
2	4	0,96; 0,98; 1,02; 1,10	1,015	0,0115

3	2	3,13; 3,35	3,240	0,0242
4	6	2,06; 1,93; 2,12; 2,16; 1, 9; 1,95	2,018	0,0611
5	4	0,57; 0,58; 0,64; 0,49	0,570	0,0114
6	5	2,35; 2,44; 2,70; 2,48; 2,44	2,482	0,0685
7	4	1,11; 1,15; 1,22; 1,04	1,130	0,0170
Tổng số đo lường: **28**		Tổng các bình phương =		**0,2196**

x_i	$\lvert(x_i - \bar{x})\rvert$	$(x_i - \bar{x})^2$
1,80	0,127	0,0161
1,58	0,093	0,0086
1,64	0,033	0,0011
∑ 5,02		**∑ 0,0259**

$$\bar{x} = \frac{5,02}{3} = \mathbf{1,673}$$

Các số liệu khác của cột 4 và 5 cũng được tính tương tự. Vậy:

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{0,0259 + 0,0015 + 0,0241 + 0,0611 + 0,0114 + 0,0685 + 0,0170}{28-7}} =$$

0,10 ppm Hg

Giá trị tổng độ lệch chuẩn mẫu (còn gọi là độ lệch chuẩn tái hiện) được xem là xấp xỉ tốt nhất với giá trị σ hay s → σ = 0,1 ppm Hg.

Từ ví dụ trên cho thấy, giả sử phải phân tích k mẫu thử cùng loại, đánh số j = 1, 2, …, k. Mẫu thử thứ j lặp lại n_j lần tức là có bậc tự do $f_j = n_j - 1$.

Để đánh giá độ chính xác của kết quả phân tích đại trà, người ta căn cứ vào tổng độ lệch chuẩn chung (độ lệch chuẩn gộp - pooled estimate of the standard deviation), ký hiệu s_{pooled}:

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum f_j s_j^2}{\sum f_j}} \qquad (3.11)$$

Trong đó, s_j là độ lệch chuẩn mẫu thứ j.

Nếu phân tích đại trà sao cho đạt điều kiện $\sum f_j \geq 30$ thì $s_{pooled} \rightarrow \sigma_{pooled} \equiv \sigma$. Bảng 3.3 đưa ra giá trị σ của một số dụng cụ thủy tinh thông dụng.

Bảng 3.3: Sai số đo lường của dụng cụ đo thể tích

Dụng cụ	Thể tích (mL)	Thủy tinh loại A (±mL)	Thủy tinh loại B (±mL)
Transfer Pipets	1	0,006	0,012
	2	0,006	0,012
	5	0,01	0,02
	10	0,02	0,04
	20	0,03	0,06
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10
Volumetric Flasks	5	0,02	0,04
	10	0,02	0,04
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10
	100	0,08	0,16
	250	0,12	0,24
	500	0,20	0,40
	1000	0,30	0,60
	2000	0,50	1,0
Burets			
	10	0,02	0,04
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10

Loại A: Thủy tinh; Loại B: Polypropylen;

Các giá trị thể tích cho ở 20 ^{0}C. Các bipet bầu chỉ có một vạch mức, chia làm hai loại: Loại không thổi giọt cuối (transfer pipets) và loại thổi giọt cuối (blow out last drop pipets).

3.7. QUY LUẬT LAN TRUYỀN SAI SỐ NGẪU NHIÊN

Tất cả các kết quả phân tích định lượng thu được từ thực nghiệm đều có chứa sai số ngẫu nhiên (giả định rằng sai số ngẫu nhiên đã được phát hiện và sửa chữa). Vì vậy, các giá trị được báo cáo thường là giá trị trung bình viết đúng số có nghĩa kèm theo sai số ngẫu nhiên của giá trị đó. Thông thường chúng được viết là $\bar{x} \pm s$ hay $\bar{x} \pm \varepsilon$.

Tuy nhiên, kết quả định lượng thu được từ thực nghiệm trong rất nhiều phép đo không phải là phép đo trực tiếp mà có thể được tính toán thông qua các phép tính. Mặt khác, mỗi số liệu thu được trong các phép tính đều có độ lệch chuẩn riêng, vì vậy phải xét đến lan truyền sai số gây ra cho kết quả cuối cùng.

Giả sử các kết quả thực nghiệm A, B, C,… là các số liệu thu được từ các phép đo trực tiếp. e_A, e_B, e_C là sai số của các phép đo trực tiếp xác định A, B, C,… Gọi R là giá trị cuối cùng tính toán được từ các kết quả riêng lẻ A, B, C, … Khi đó, R là hàm phụ thuộc vào các tham số A, B, C.

Cách tính sai số của đại lượng R là sai số tuyệt đối (e_R) hoặc sai số tương đối (e_R/R) phụ thuộc vào dạng công thức đem sử dụng tính R.

❖ Tổng và hiệu

Khi R = A + B + C hay R = A + B – C hay bất kỳ sự kết hợp cộng hoặc trừ giữa các đại lượng đo A, B, C. Ta có sai số của đại lượng R là:

$$e_R = \sqrt{e_A^2 + e_B^2 + e_C^2} \qquad (3.12)$$

Ví dụ 3.16

1,76 (± 0,03) ← e_A

\+ 1,89 (± 0,02) ← e_B

\- 0,59 (± 0,02) ← e_C

3,06 (± e_R)

$$e_R = \sqrt{(0{,}03)^2 + (0{,}02)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}041 \approx 0{,}04$$

Sai số tuyệt đối là ± 0,04 và kết quả được ghi là: 3,06 (± 0,04)

Sai số tương đối là: $\frac{0{,}041}{3{,}06} \times 100 = 1{,}3\ \% \approx 1\%$ và kết quả được ghi là: 3,06 (± 0,1%).

❖ **Tích và thương**

Khi R = A ×B ×C hay R = A × B / C hay bất kỳ sự kết hợp nhân hoặc chia giữa các đại lượng đo A, B, C. Ta có sai số tương đối của đại lượng R là:

$$\%e_R = \sqrt{(\%e_A)^2 + (\%e_B)^2 + (\%e_C)^2} \qquad (3.13)$$

Ví dụ 3.17

Tính sai số tương đối và tuyệt đối ởph ần kết quảc ủa phép tính dưới đây.

$$\frac{1{,}76\ (\pm\ 0{,}03)\ \times\ 1{,}89\ (\pm 0.02)}{0{,}59\ (\pm 0.02)} = 5{,}64\ \pm\ e_4$$

Giải

Đầu tiên chuyển đổi sai sốtuy ệt đối thành sai số tương đối.

$$\frac{1{,}76\ (\pm\ 1{,}7\%)\ \times\ 1{,}89\ (\pm\ 1{,}1\%)}{0{,}59\ (\pm\ 3{,}4\%)} = 5{,}64\ \pm\ e_4$$

Áp dụng phương trình 3.13 tính được sai số tương đối là:

$\%e_4 = \sqrt{(1{,}7)^2 + (1{,}1)^2 + (3{,}4)^2} = 4{,}0\ \%$

Chuyển đổi sai số tương đối thành sai số tuyệt đối:

4,0% ×5,64 = 0,04 ×5,64 = 0,23.

Kết quả được biểu diễn bởi các chữ số có nghĩa là:

5,6 (± 0,2) (Sai số tuyệt đối)

5,6 (± 4%) (Sai số tương đối)

Nhiều phép tính là tổng hợp của phép cộng và trừ, nhân và chia, như trong ví dụ (3.18) sau đây, lan truyền sai số có thể dễ dàng tính toán bằng cách xử lý từng hoạt động riêng biệt, sử dụng phương trình 3.12 và 3.13 khi cần thiết.

Ví dụ 3.18

Tính lan truyền sai số của phép tính sau:

$$\frac{[1{,}76\ (\pm\ 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm\ 0{,}02)]}{1{,}89\ (\pm\ 0{,}02)} = 0{,}619\ (\pm\ ?)$$

Giải

Đầu tiên, ta tính sai số tổng và hiệu cho tử số:

$$1{,}76\ (\pm\ 0{,}03) - 0{,}59\ (\pm\ 0{,}02) = 1{,}17\ (\pm 0{,}036)$$

vì $\sqrt{(0{,}03)^2 + (0{,}02)^2} = 0{,}036$

Chuyển đổi sai số tương đối thành sai số tuyệt đối:

$$\frac{1{,}17\ (\pm\ 0{,}036)}{1{,}89\ (\pm\ 0{,}02)} = \frac{1{,}17\ (\pm\ 3{,}1\%)}{1{,}89\ (\pm\ 1{,}1\%)} = 0{,}619\ (\pm\ 3{,}3\%)$$

vì $\sqrt{(3{,}1\%)^2 + (1{,}1\%)^2} = 3{,}3\%$

Sai số tuyệt đối là 3,3% vậy sai số tương đối là 0,033 ×0,619 = 0,02.

Vậy, kết quả có thể được ghi là:

0,619 (± 0,02) (Sai số tuyệt đối)

0,619 (± 3,3%) (Sai số tương đối)

Bởi vì sai số bắt đầu ở vị trí thập phân 0,01 nên làm tròn kết quả đến 0,01 chữ số thập phân.

0,62 (± 0,02) (Sai số tuyệt đối)

0,62 (± 3%) (Sai số tương đối)

Chú ý: C ách ghi các CSCN của phần kết quả phải phù hợp số CSCN của phần sai số theo quy tắc: chữ số có nghĩa đầu tiên bên trái của sai số tuyệt đối ứng với CSCN cuối cùng trong phần kết quả.

Xem xét phép tính sau:

$$\frac{0{,}002364\ (\pm\ 0{,}000003)}{0{,}02500\ (\pm 0{,}00005)} = 0{,}0964\ (\pm\ 0{,}0002)$$

Vì sai số (± 0,0002) có một CSCN xảy ra ở vị trí thập phân thứ tư, do đó, phần kết quả 0,0946 được thể hiện đúng với ba CSCN, mặc dù dữ liệu gốc có bốn CSCN.

Phần kết quả cũng có thể có số CSCN ít hơn, bằng hoặc nhiều hơn số liệu gốc.

Xem xét các phép tính sau:

$$\frac{0{,}002664\ (\pm\ 0{,}000003)}{0{,}02500\ (\pm 0{,}00005)} = 0{,}1066\ (\pm\ 0{,}0002)$$

$$\frac{0{,}821\ (\pm\ 0{,}002)}{0{,}803\ (\pm\ 0{,}002)} = 1{,}022\ (\pm\ 0{,}004)$$

Nhiều phép tính toán khác thường được sử dụng trong phân tích hóa học, như hàm mũ, logarit,… Phương trình cho sự lan truyền sai số của một số hàm chức năng này được tóm tắt trong Bảng 3.4.

Bảng 3.4: Công thức tính lan truyền sai số ngẫu nhiên

Hàm	Sai số
$y = x_1 + x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$
$y = x_1 - x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$
$y = \dfrac{x_1}{x_2}$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$
$y = x^a$	$\%e_y = a\%e_x$
$y = \log x$	$e_y = \dfrac{1}{\ln 10}\dfrac{e_x}{x} \approx 0.434\,29\dfrac{e_x}{x}$
$y = \ln x$	$e_y = \dfrac{e_x}{x}$
$y = 10^x$	$\dfrac{e_y}{y} = (\ln 10)e_x \approx 2.302\,6\,e_x$
$y = e^x$	$\dfrac{e_y}{y} = e_x$

3.8. XỬ LÝ THỐNG KÊ CÁC DỮ LIỆU THỰC NGHIỆM

Các nhà phân tích cần phải xử lý kết quả thực nghiệm nhằm tìm được khoảng biên giới tin cậy của giá trị thực và kiểm định các giả thiết thống kê theo các quy luật toán học nhằm so sánh, loại bỏ hay đánh giá kết quả. Kiểm định các giả thiết thống kê là so sánh một số chỉ tiêu thống kê (tiêu chuẩn kiểm định), được tính theo số liệu thực nghiệm với các chỉ tiêu được nêu ra theo giả thiết. Để kiểm định cần nêu ra một giả thiết không H_o (null hypothesis) và đối thiết H_a (alternative hypothesis). Lưu ý đối thiết có nhiều trường hợp xảy ra. Muốn chấp nhận hay bác bỏ giả thiết H_o cần biết thêm mức ý nghĩa. Xác suất tin cậy bằng một trừ đi mức ý nghĩa hoặc một trăm trừ đi mức ý nghĩa được biểu diễn theo phần trăm. Các mức ý nghĩa thường dùng là 0,10; 0,05; 0,02; 0,01; 0,001 hoặc tương ứng theo phần trăm là 10%, 5%, 2%, 1%, 0,1%. Thông thường, nếu chênh lệch quan sát lớn hơn hoặc bằng sự khác biệt sẽ xảy ra 5 lần trong

100 lần (mức ý nghĩa 0,05) thì giả thiết được coi là có vấn đề và sự khác biệt được đánh giá là đáng kể.

Một số nội dung trong xử lý thống kê như sau:

(1) Xác định có hay không có giá trị ngoại lai (giá trị khác hẳn so với tập kết quả) hay kiểm tra sai số thô.

(2) Xác định giới hạn tin cậy

(3) Xác định sai số hệ thống hay so sánh giá trị trung bình với giá trị thật

(4) So sánh độ chính xác của hai hay nhiều phương pháp

(5) So sánh hai hay nhiều giá trị trung bình.

3.8.1. Loại bỏ dữ liệu ngoại lai

Thực tế sau khi tiến hành phân tích thường thu được một dãy các số liệu, đôi khi có một vài số liệu có giá trị khác hẳn: hoặc cao quá, hoặc thấp quá, những số liệu này gọi là sai số thô hay số liệu xấu. Người phân tích phải quyết định bỏ kết quả đó hay giữ lại. Kiểm tra Q (chuẩn Dixon) là một trong những phương pháp được đề nghị để loại bỏ hay giữ lại những kết quả nghi ngờ khi số lần quan sát tương đối ít (khi $n \leq 10$), gồm các bước như sau:

Bước 1: Sắp xếp số liệu theo thứ tự tăng dần hay giảm dần, trong đó x_q là số liệu nghi ngờ lớn nhất (max) hay nhỏ nhất (min), x_n là số liệu lân cận nhất (nearest neighbor) của số liệu nghi ngờ.

Bước 2: Tính chuẩn Q_{exp} để kiểm tra dữ liệu nghi ngờ x_{max} theo công thức:

$$Q_{exp} = \frac{d}{w} = \frac{|x_q - x_n|}{x_{max} - x_{min}} \qquad (3.14)$$

Bước 3: So sánh giá trị Q_{exp} với Q_{crit} (α,n) với độ tin cậy đã cho (90%, 95% hay 99%).

Nếu $Q_{exp} < Q_{crit}$ thì x_q được giữ lại

Nếu $Q_{exp} > Q_{crit}$ thì x_q bị loại bỏ

Q_{crit} (α,n) được tra ở Bảng 3.5 với số lần đo n và xác suất bắt gặp p thông thường là 95% (xem Hình 3.5).

Ví dụ 3.19

Tập kết quả có 5 dữ liệu thực nghiệm sau: 55,95; 56,00; 56,04; 56,08 và 56,23. Xét xem dữ liệu 56,23 được giữ lại hay loại bỏ ở độ tin cậy 95%.

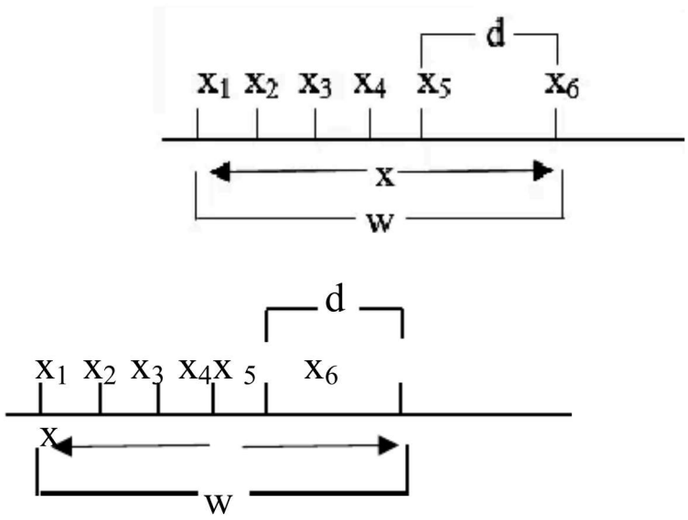
Giải

Tính giá trị Q_{exp}:

$$Q_{exp} = \frac{56,23-56,08}{56,23-55,95} = 0,54$$

Tra bảng (n = 5; độ tin cậy 95%) có Q_{crit}= 0,710

$Q_{exp} < Q_{crit}$ nên giá trị 56,23 được giữ lại



Hình 3.5: Chuẩn Q đối với dữ liệu ngoại lai

$Q_{exp} = \frac{d}{w}$; nếu $Q_{exp} > Q_{crit}$, x_6 bị loại ra khỏi tập kết quả.

Bảng 3.5: Giá trị của chuẩn Q ứng với n lần đo

N	Độ tin cậy		
	90%	95%	99%
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,498	0,598
10	0,412	0,466	0,568

3.8.2. Giới hạn tin cậy

Theo lý thuyết toán thống kê, nếu n vô cùng lớn thì giá trị trung bình dẫn tới giá trị trung bình chung (giá trị kỳ vọng, μ). Tuy nhiên, trong thực tế không thể làm một số lần thí nghiệm quá lớn như vậy vì tốn thời gian và vật tư. Chúng ta chỉ làm được một số lần hữu hạn, rồi từ các số liệu thực nghiệm thu được để ước lượng khoảng giá trị của μ với xác suất tin cậy đã chọn (thường là p = 95%) hay là ước lượng giới hạn tin cậy (confidence limits, ε) hoặc khoảng tin cậy (Confidence interval, CI).

Giới hạn tin cậy εlà gi ới hạn hai bên của $\overline{x}$ có ch ứa giá trị μ. Như vậy giá trị $\overline{x}$ còn cách μm ột giới hạn ± εhay còn g ọi là khoảng tin cậy.

Khoảng tin cậy (CI) là: $\mu = \overline{x} \pm \varepsilon$hay $\overline{x} - \varepsilon < \mu < \overline{x} + \varepsilon$

Có hai cách tính giới hạn tin cậy như sau:

❖ **Tính giới hạn tin cậy khi biết độ lệch chuẩn tổng quát σ**

Khi biết độl ệch chuẩn σ, ε được tính theo công thức:

$$\varepsilon = \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (3.15)$$

Khoảng tin cậy CI là: $\mu = \overline{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}$ (3.16)

Hay $\overline{x} - \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} < \mu < \overline{x} + \frac{z\sigma}{\sqrt{n}}$

Trong đó n là số lần đo (số dữ liệu thực nghiệm), giá trị z ứng với độ tin cậy p tra ở Bảng 3.2.

❖ **Tính giới hạn tin cậy khi chưa biết độ lệch chuẩn tổng quát**

Sử dụng phân phối Student (chuẩn Student hay phân phối t) vớit ập hợp mẫu nhỏ.

$$\varepsilon = \frac{ts}{\sqrt{n}} \qquad (3.17)$$

Hay $\mu = \overline{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ (3.18)

Trong đó: t là chuẩn Student, phụ thuộc không chỉ vào độ tin cậy mà cả vào số dữ liệu thực nghiệm n. Khi tập hợp mẫu lớn, phân phối t tiến tới phân phối chuẩn, s tiến tới σ.

Thông thường, đối với các phép đo đã biết σ, ta nên dùng định luật Gaussian để tính ε (công thức 3.15)**.** Ưu điểm của phân bố Gaussian là có thể đo một lần (n= 1) và cần phải nhớ hệ số $z_{0,95}$= 1,96.

Tuy nhiên, trong trường hợp người phân tích chưa thành thạo, chẳng hạn như kết quả chuẩn độ phụ thuộc vào mức độ thành tạo của người chuẩn độ rất lớn, mặc dù đã biết σ của thể tích burette nhưng ta không chọn phân bố Gaussian mà chọn phân bố Student để tính ε (công thức 3.17) của kết quả chuẩn độ, nghĩa là làm chuẩn độ vài lần rồi lấy kết quả để tính s cho số đo thể tích burette.

Ví dụ 3.20

Xác định lượng alcohol chứa trong một mẫu máu qua ba lần phân tích thu được %C_2H_5OH là: 0,084; 0,089 và 0,079. Xác định khoảng tin cậy phần trăm C_2H_5OH trong mẫu máu (a) khi chưa biết độl ệch chuẩn tổng quát, (b) khi biết độ l ệch chuẩn tổng quát (σ = 0,005%) ở độ tin c ậy 95%.

Giải

(a)

Ta có: $\overline{x} = 0,084$ s = 0,0050 % C_2H_5OH

Tra Bảng 3.5 ta được giá trị t = 4,30 (độ tin cậy 95%, bậc tự do f = 2)

Khoảng tin cậy (CI) ở độtin c ậy 95%là:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 0,084 \pm \frac{(4,30)(0,0050)}{\sqrt{3}} = 0,084 \pm 0,012\% \ C_2H_5OH$$

(b)

Vì giá trị σ đã biết nên:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} = 0,084 \pm \frac{(1,96)(0,0050)}{\sqrt{3}} = 0,084 \pm 0,006\% \ C_2H_5OH$$

Bảng 3.6: Giá trị t ứng với độ tin cậy p và số bậc tự do f = n –1

Bậc tự do (f)	Độ tin cậy (%)						
	50,00	**90,00**	**95,00**	**98,00**	**99,00**	**99,50**	**99,90**
1	1,00	6,31	12,71	31,82	63,66	127,32	636,76
2	0,82	2,92	4,30	6,97	9,93	14,09	31,60
3	0,77	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	12,92
4	0,74	2,13	2,78	3,75	4,60	5,60	8,61
5	0,73	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	6,87
6	0,72	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,96
7	0,71	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	5,41
8	0,71	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	5,04
9	0,70	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,78
10	0,70	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,59
15	0,69	1,75	2,13	2,60	2,95	3,25	4,07
20	0,69	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,85
25	0,68	1,71	2,06	2,49	2,79	3,08	3,73
30	0,68	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,65
40	0,68	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,55
60	0,68	1,67	2,00	2,39	2,66	2,92	3,46
120	0,68	1,66	1,98	2,36	2,62	2,86	3,37
∞	0,67	1,65	1,96	2,33	2,58	2,81	3,29

3.8.3. Xác định sai số hệ thống của phương pháp

Trong hóa phân tích, để đánh giá sai số hệ thống của một phương pháp, người ta thường phân tích một mẫu, trong đó có thành phần định lượng đã biết chắc chắn (có thể biết được nhờ vào m ột phương pháp chuẩn nào đó có độ chính xác cao và h ầu như không bị sai s ố h ệ th ống, hoặc mẫu phân tích là mẫu chuẩn). Để bi ết phương pháp mới có mắc sai số h ệ th ống hay không, cần kiểm định giả thi ết thống kê, so sánh giá trị trung bình ($\overline{x}$) là kết quả của phương pháp mới với giá trị bi ết trước (μ).

Giả sử μ là giá trị thật của thành phần cần xác định. Dựa vào phương pháp mới, ta tiến hành n lần xác định, cho ta kết quảtrung bình $\overline{x}$ và độ lệch tiêu chuẩn s. Dựa vào ***chuẩn t (phương pháp*** *kiểm tra Student t)* người ta kiểm định giảthi ết thống kê với các bước thực hiện như sau:

- Giảthi ết: H_0: $\overline{x}$= μ; H_a: $\overline{x} \neq \mu$
- Tính t: $t_{exp} = \frac{|\overline{x}-\mu|\sqrt{n}}{s}$ (3.19)
- So sánh t_{exp} với t tới hạn (t_{crit}) tương ứng độ tin cậy p (thường chọn 95%) và sốb ậc tựdo f = n-1 (B ảng 3.6)
- Kết luận:

Nếu $t_{exp} \geq t_{crit}$, loại bỏgi ảthi ết H_0hay $\overline{x}$khác μ có ý nghĩa thống kê.

Nếu $t_{exp} < t_{crit}$, chấp nhận giảthi ết H_0hay $\overline{x}$và μkhông khác nhau về ý nghĩa thống kê.

Ví dụ 3.21

Trước khi xác định hàm lượng Na_2CO_3 trong một mẫu phân tích, người phân tích quyết định kiểm tra độ tin cậy của phương pháp bằng cách phân tích một mẫu chuẩn chứa 98,76% w/w Na_2CO_3. Lặp lại 5 lần xác định phần trăm khối lượng của Na_2CO_3 trong mẫu chuẩn được thực hiện với các kết quả sau:

98,71% 98,59% 98,62% 98,44% 98,58%

Giá trịtrung bình c ủa 5 lần phân tích này có khác biệt đáng kểso v ới giá trị được chấp nhận (mẫu chuẩn) ởm ức độtin c ậy 95% (α = 0,05) không?

Giải

- Giảthi ết: H_0: $\overline{x}$= μ; H_a: $\overline{x} \neq \mu$
- Tính: $\overline{x}$= 98,59; s = 0,0973
- $t_{exp} = \frac{|\mu-\overline{x}|\sqrt{n}}{s} = \frac{|98,76-98,59|\sqrt{5}}{0,0973} = 3,91$
- Tra bảng chuẩn Student, giá trị t_{crit} (với p = 95%; f = 4) là 2,78.
- So sánh: $t_{exp} > t_{crit}$

Kết luận: chúng ta phải bác bỏ giả thiết không (H_0) và chấp nhận giả thiết H_a. Ở mức độ tin cậy 95%, sự khác bi ệt giữa $\overline{x}$ và μ là đáng kể (hay phương pháp mắc sai số hệ thống).

3.8.4. So sánh độ chính xác của hai kết quả thực nghiệm - Chuẩn F

Để so sánh độ chính xác của 2 kết quả thuộc hai dãy thí nghiệm hoặc thuộc hai phương pháp khác nhau, người ta dùng chuẩn F (Fisher); đối với n kết quả, người ta phân tích phương sai Anova. Trong phần này, chỉ trình bày dùng chuẩn F để đánh giá độ chính xác của hai kết quả thông qua việc so sánh hai phương sai.

Giả sử có hai kết quả thu được từ hai dãy thí nghiệm hoặc từ hai phương pháp với số lần n_1 và n_2, độ lệch chuẩn tương ứng s_1 và s_2. Để so sánh độ chính xác của 2 kết quả này, ta so sánh hai phương sai. Các bước thực hiện như sau:

- Giả thiết: $H_0: s_1^2 = s_2^2$; $H_a: s_1^2 \neq s_2^2$
- Tính: $$F_{exp} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (3.20)$$

Trong đó: $s_1^2 > s_2^2$, vì vậy F_{exp} luôn lớn hơn 1.

So sánh giá trị F_{exp} với giá trị F_{crit} có độ tin cậy 95% (Bảng 3.6) và số bậc tự do $f_1 = n_1 - 1$, $f_2 = n_2 - 1$, nếu:

$F_{exp} < F_{crit}$: độ chính xác của hai kết quả khác nhau **không** có ý nghĩa thống kê

$F_{exp} > F_{crit}$: độ chính xác của hai kết quả khác nhau **có** ý nghĩa thống kê.

Ví dụ 3.22

Kết quả 7 lần cân 1 đồng xu bằng phương pháp A có $s_A^2 = 0{,}00259$, sau 5 lần phân tích theo phương pháp B có $s_B^2 = 0{,}00138$. Hãy xét xem độ chính xác của hai phương pháp có khác nhau không?

Giải

- Giả thiết: $H_0: s_1^2 = s_2^2$; $H_a: s_1^2 \neq s_2^2$
- Tính

$$F_{exp} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{0{,}00259}{0{,}00138} = 1{,}88$$

- Tra Bảng 3.6 tìm giá trị $F_{crit}(0{,}05, 6, 4)$ là 6,16. Do $F_{exp} < F_{crit}$, chấp nhận giả thiết H_0 hay độ chính xác của hai phương pháp là như nhau (p = 95%).

Bảng 3.6: BẢNG GIÁ TRỊ F VỚI ĐỘ TIN CẬY 95%

Bậc tự do (mẫu số)	Bậc tự do (tử số)							
	2	**3**	**4**	**5**	**6**	**12**	**20**	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,00	3,87	3,67
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,75	1,57	1,00

3.8.5. So sánh hai giá trị trung bình

Để so sánh 2 trị số trung bình người ta dùng chuẩn t, so sánh n giá trị trung bình dùng chuẩn Duncan. Trong phần này chỉ trình bày dùng **chuẩn t** so sánh 2 trị số trung bình.

Giả sử định lượng hoạt chất trong một mẫu bằng hai phương pháp có kết quả $\bar{x}_A$ và $\bar{x}_B$ với số lần thực nghiệm n_A, n_B, độ lệch chuẩn s_A, s_B. Cần đánh giá xem hai kết quả khác nhau có ý nghĩa thống kê hay không với giả thiết: H_0: $\overline{x_A} = \overline{x_B}$; H_a: $\overline{x_A} \neq \overline{x_B}$, ta thực hiện các bước sau:

- Trước hết, so sánh độ chính xác của hai phương pháp theo chuẩn F (độ tin cậy 95%).

Nếu $F_{exp} \leq F_{crit}$: độ chính xác hai kết quả khác nhau không có ý nghĩa thống kê hay độ lệch chuẩn s_A và s_B thuộc cùng 1 tập hợp, tính độ lệch chuẩn chung (độ lệch chuẩn gộp, s_{pooled}) của hai tập kết quả theo công thức (3.21):

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_A-1)s_A^2 + (n_B-1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \qquad (3.21)$$

Tính t_{exp} theo công thức (3.22):

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{s_{pooled}\sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}} \qquad (3.22)$$

Giá trị t_{exp} được so sánh với với giá trị t_{crit} với độ tin cậy 95%, bậc tự do (f) là $n_A + n_B - 2$.

• Nếu $F_{exp} > F_{crit}$: hai phương pháp có độ chính xác khác nhau có ý nghĩa thống kê. Trong trường hợpnày tính t_{exp} theo công thức (3.23).

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}} \quad (3.23)$$

Giá trịt_{exp} được so sánh với với giá trịt_{crit}v ới độtin c ậy 95%, bậc tự do (f') được tính theo công thức (3.24).

$$f' = \frac{(\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B})^2}{\frac{(s_A^2/n_A)^2}{(n_A+1)} + \frac{(s_B^2/n_B)^2}{(n_B+1)}} - 2 \quad (3.24)$$

Vì bậc tựdo là s ốnguyên nên f' được làm tròn đến số nguyên gần nhất theo quy tắc làm tròn số.

So sánh t_{exp}và t_{crit}, nếu $t_{exp} < t_{crit}$ch ấp nhận H_0, hai kết quảtrung bình $\overline{x_A}$ và $\overline{x_B}$ khác nhau không có ý nghĩa thống kê, chúng cùng đại diện cho một giá thực. Nếu $t_{exp} \geq t_{crit}$: bác bỏgi ả thi ết H_0, hai kết quảtrung bình $\overline{x_A}$ và $\overline{x_B}$ khác nhau có ý nghĩa thống kê.

Ví dụ 3.23

Kết quả cho hai thí nghiệm riêng biệt để xác định khối lượng của một đồng xu lưu thông của Mỹ được cho ở bảng dưới đây. Xác định xem có sự khác biệt giá trị trung bình của hai lần phân tích này hay không?

	Lần phân tích A	Lần phân tích B
	3,080	3,052
	3,094	3,141
	3,107	3,083
	3,056	3,083
	3,112	3,048
	3,174	
	3,198	
$\overline{x}$	3,117	3,081
s	0,051	0,037
s^2	0,00259	0,00138

Giải

- Bước đầu, chúng ta phải xác định liệu phương sai cho hai lần phân tích có khác biệt đáng kể hay không. Điều này được thực hiện bằng cách sử dụng kiểm tra F như được nêu trong ví dụ 3.12.

$$F_{exp} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{0,00259}{0,00138} = 1,88$$

- Vì $F_{exp} < F_{crit}$ (0,05, 6, 4) nên không có sựkhác bi ệt đáng kể phương sai cho hai lần phân tích, nên độl ệch chuẩn gộp với 10 bậc tự do được tính toán.

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_A-1)s_A^2 + (n_B-1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}}$$

$$= \sqrt{\frac{(7-1)(0,00259)+(5-1)(0.00138)}{7+5-2}}$$

$$= 0,0459$$

- So sánh giá trị trung bình hai l ần phân tích dựa vào kiểm định giả thiết: $H_0: \overline{x_A} = \overline{x_B}$; $H_a: \overline{x_A} \neq \overline{x_B}$.
- Tính t_{exp} theo công thức (3.22).

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{s_{pooled}\sqrt{\frac{1}{n_A}+\frac{1}{n_B}}} = \frac{|3.117-3,081|}{0.0459\sqrt{\frac{1}{7}+\frac{1}{5}}} = 1,34$$

Tra Bảng 3.5 tìm giá trị t_{crit}(0,05, 10) là 2,23. Vì $t_{exp} < t_{crit}$nên giả thiết H_0 được chấp nhận hay không có bằng chứng nào cho thấy hai tập kết quả có sự khác biệt đáng kể ở mức ý nghĩa được chọn.

Ví dụ 3.24

Nhà phân tích A	Nhà phân tích B
86,82	81,01
87,04	86,15
86,93	81,73
87,01	83,19
86,20	80,27
87,00	83,94

Phần trăm khối lượng Na_2CO_3 trong soda có thể được xác định bằng chuẩn độ acid - base. Kết quả thu được của hai nhà phân tích được

hiển thị dưới đây. Xác định có hay không khác biệt về giá trị trung bình của chúng có ý nghĩa ở α = 0,05?

Giải

- Tính giá trị trung bình và độl ệch chuẩn:

$\overline{x_A}$ =86,83%; s_A= 0,32

$\overline{x_B}$ =82,71%; s_B= 2,16

- Kiểm tra giả thiết: H_0: $s_1^2 = s_2^2$; H_a: $s_1^2 \neq s_2^2$ xem có sử dụng độ lệch chuẩn chung (s_{pooled}) để tính toán được không.

$$F_{exp} = \frac{s_B^2}{s_A^2} = \frac{(2,16)^2}{(0,32)^2} = 45,6$$

Tra bảng F_{crit} (0,05, 5, 5) là 7,15. Vì $F_{exp} > F_{crit}$ nên giả thiết H_0 không được chấp nhận. Giả thiết H_a được chấp nhận nghĩa là các phương sai khác nhau đáng kể. Do đó, không thể tính toán độ lệch chuẩn gộp thay cho s_A và s_B.

- Kiểm tra giả thiết: H_0: $\overline{x_A} = \overline{x_B}$; H_a: $\overline{x_A} \neq \overline{x_B}$

Áp dụng phương trình (3.23) đểtính t_{exp}.

$$t_{exp} = \frac{|\overline{x_A} - \overline{x_B}|}{\sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}} = \frac{|86,83 - 82,71|}{\sqrt{\frac{0,32^2}{6} + \frac{2,16^2}{6}}} = 4,62$$

Bậc tự do được tính dựa vào phương trình (3.24):

$$f' = \frac{(\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B})^2}{\frac{(s_A^2/n_A)^2}{(n_A+1)} + \frac{(s_B^2/n_B)^2}{(n_B+1)}} - 2 = \frac{(\frac{0,32^2}{6} + \frac{2,16^2}{6})^2}{\frac{(0,32^2/6)^2}{(6+1)} + \frac{(2,16^2/6)^2}{(6+1)}} = 5,3 \approx 5$$

Tra bảng t_{crit} (0,05, 5) là 2,57. Kết quả cho thấy $t_{exp} > t_{crit}$ nên giả thiết H_0 bị loại bỏ, chấp nhận giả thiết H_a nghĩa là giá trị trung bình phần trăm khối lượng Na_2CO_3 được báo cáo bởi hai nhà phân tích khác nhau đáng kể ở mức ý nghĩa đã chọn.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

3.1. Giải thích sự khác nhau giữa: độ đúng và độ chụm; sai số hệ thống và sai số ngẫu nhiên; sai số tuyệt đối và sai số tương đối; khoảng tin cậy và độ tin cậy.

3.2. Nguồn gốc của sai số hệ thống. Cho v í dụ minh họa. Trình bày cách đánh giá sai số hệ thống của một phương pháp.

3.3. Cho biết mối liên hệ giữa độ lệch chuẩn mẫu và độ đúng; độ lệch chuẩn mẫu và độ chụm?

3.4. Một sinh viên cân một mẫu để pha thuốc thử trên cân phân tích khối lượng là 1,0737. Nhưng bạn cùng nhóm cân lại mẫu đó cho kết quả 1,0739. Đây là sai số gì? Giải thích?

3.5. Có bao nhiêu chữ số có nghĩa trong các số sau đây: 1,3040; 0,03270; 4,80; 3,302; 0,005.

3.6. Làm tròn các số sau đây:

(a) 3,2187 tới 4 chữ số có nghĩa

(b) 3,2474 tới 4 chữ số có nghĩa

(c) 0,1355 tới 3 chữ số có nghĩa

(d) 2,065 tới 2 chữ số có nghĩa

(e) 2,005 tới 3 chữ số có nghĩa.

3.7. Tính toán và làm tròn kết quả

a. 1,10 ×0,5120 ×4,0015: 3,4555

b. 0,355 + 105,1 - 100,5820

c. 4,562 ×3,99870: (452,6755 - 452,33)

d. (14,84 ×0,55) - 8,02

3.8. Tính toán và làm tròn kết quả

a. $1{,}021+2{,}69$

b. $12{,}3\ -1{,}63$

c. $4{,}31\times9{,}2$

d. $0{,}0602\ \div(2{,}113.10^{4})$

e. $\log(4{,}218.10^{12})$

f. $\text{antilog}(-3{,}22)$

g. $10^{2{,}384}$

3.9. Một phép phân tích được thực hiện 7 lần với kết quả $\bar{x} = 3{,}1172$ g và độ lệch chuẩn mẫu $s = 0{,}051$. Hàm lượng thực của mẫu nằm trong khoảng nào với độ tin cậy là 95%.

3.10. Phần trăm khối lượng của Na_2CO_3 trong mẫu soda được xác định bằng phương pháp chuẩn độ acid - base. Kết quả thu được do hai nhà phân tích thực hiện song song trình bày trong bảng sau. Kiểm tra sự khác biệt của hai kết quả trung bình ($\alpha = 0{,}05$).

A	B
86,82	81,01
87,04	86,05
86,93	81,73
87,01	83,19
86,20	80,27
87,00	83,94

3.11. Cho các số liệu sau: 17,54; 17,59; 17,65; 17,90; 17,94; 18,00. Kiểm tra bảng số liệu có dữ liệu ngoại lai hay không?

3.12. Hàm lượng sắt (ppm) trong mẫu đất được xác định bằng phương pháp quang phổ với các kết quả như sau: 3,067; 3,049; 3,039; 2,514; 3,048; 3,079; 3,094; 3,109. Kết quả phân tích có mắc sai số thô không (α=0,05)? Biểu diễn kết quả phân tích với mức ý nghĩa $\alpha = 0{,}05$.

3.13. Cho mối quan hệ $S_{meas} = kC_A + S_{reag}$. Tính C_A, tìm sai số tuyệt đối và tương đối của C_A biết $S_{meas} = 24{,}37 \pm 0{,}02$; $S_{reag} = 0{,}96 \pm 0{,}02$, $k = 0{,}186 \pm 0{,}003$ppm.

3.14. Dung dịch chuẩn Mn^{2+} được điều chế bằng cách cho 0,250 g Mn vào 10,00 ml dung dịch HNO_3 đậm đặc (sử dụng ống đong), sau đó cho vào bình định mức 100 ml, thêm nước cất tới vạch. Lấy 10,00 ml dung dịch bằng pipette cho vào bình định mức 500 ml và pha loãng tới vạch.

- Tính nồng độ phần triệu của Mn^{2+} và xác định sai số tuyệt đối của kết quả.
- Nếu thể tích HNO_3 đậm đặc được lấy bằng pipet 10 ml thì sai số tuyệt đối của kết quả đo là bao nhiêu?

3.15. Biểu diễn kết quả, sự không chắc chắn tuyệt đối và phần trăm tương đối của sự lan truyền sai số sau:

a. [6,75 (±0,03) + 0,843 (±0,001)] - 7,021 (±0,001) = ?

b. [19,97 (±0,04) + 0,0030 (±0,0001)] +1,29 (±0,08) = ?

c. [2,43 (±1)] ×[(760 ±2): (1,006 ±0,006)] = 183578,5 = ?

d. 2,016 4 (±0,000 8) + 1,233 (±0,002) + 4,61 (±0,01) = ?

e. 2,016 4 (±0,000 8) $\times 10^3$ + 1,233 (±0,002) $\times 10^2$ + 4,61 (± 0,01) $\times 10^1$ = ?

f. [3,14 (±0,05)] $^{1/3}$ = ?

g. log [3,14 (±0,05)] = ?

3.16. Đọc kết quả thể tích dung dịch NaOH cần tiêu tốn để chuẩn độ 10,00 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ trong ba lần (n = 3) với các kết quả sau: 10,90; 10,90; 10,95 ml.

Tính biên giới tin cậy (theo 2 cách) của V_{NaOH} với độ tin cậy 95%

Biết $\sigma_{burette\ 25\ ml}$ = 0,030 ml

3.17. Hàm lượng ethanol trong một mẫu máu được xác định ba lần với kết quả là: 0,084; 0,089; 0,079 (%). Tính toán biên giới tin cậy (σ= 0,05) của kết quả đo trong các trường hợp sau:

Ba kết quả đo nhận được với cùng một phương pháp phân tích.

Từ kết quả thí nghiệm tương tự trên hàng trăm người, độ lệch chuẩn của phương pháp là 0,005% C_2H_5OH.

3.18. Một kỹ thuật viên phân tích hoạt chất trong một nguyên liệu thu được dữ liệu sau:

69,65 69,63 69,64 69,21 69,67 69,59

a. Xét xem dữ liệu nhỏ nhất (min) trong tập kết quả có thể mắc sai số thô không(P = 95%)?

b. Tính khoảng tin cậy (P = 95%) cho tập dữ liệu trên?

c. Một kỹ thuật viên khác phân tích lại 3 lần hoạt chất của nguyên liệu trên thu được kết quả: 69,94 69,92 69,80

Thử kiểm tra xem hai kết quả trên khác nhau có ý nghĩa thống kê hay không?

3.19. NO_2^- trong nước mưa và nước máy thủy cục được xác định bằng 2 phương pháp khác nhau. Kết quả giá trị trung bình ± độ lệch chuẩn mẫu thể hiện trong bảng sau:

a. Xét từng mẫu nước mưa hay nước thủy cục, kiểm tra sự khác nhau thống kê của hàm lượng nitrit trong từng phương pháp phân tích với mức tin cậy 95%.

b. Xét từng phương pháp phân tích, kiểm tra sự khác nhau thống kê của hàm lượng nitrit trong mẫu nước mưa và nước thủy cục với mức tin cậy 95%.

Nguồn mẫu	Sắc ký khí	Quang phổ
Nước mưa	0,069 ±0,005 (mg/L) (n = 7)	0,063 ±0,008 (mg/L) (n = 5)
Nước thủy cục	0,078 ±0,007 (mg/L) (n = 7)	0,087 ±0,008 (mg/L) (n = 5)

3.20. Hai phương pháp được sử dụng để xác định thời gian phát huỳnh quang của một loại phẩm nhuộm. Hãy cho biết có sự khác nhau về độ lệch chuẩn và kết quả trung bình của hai phương pháp biết kết quả phân tích thể hiện ở bảng sau:

Đặc điểm	Phương pháp 1	Phương pháp 2
Thời gian phát	1,382	1,346
Độ lệch chuẩn	0,025	0,039
Số lần đo	4	4

Chương IV
CÂN BẰNG HÓA HỌC

MỤC TIÊU

1. ***Tính được hoạt độ ion trong dung dịch chất phân ly.***
2. ***Giải thích được quá trình phân ly và liên hợp ion, tác động của dung môi lên hai quá trình đó.***
3. ***Tính được nồng độ các ion của dung dịch acid, base và các muối thường gặp trong phân tích.***
4. ***Nắm được nội dung cơ bản của cân bằng tạo phức, oxy hóa khử và tạo phức.***

4.1. BIỂU THỨC HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Hằng số cân bằng (HSCB) được sử dụng để mô tả định lượng ảnh hưởng của nồng độ hoặc áp suất (khi các chất phản ứng ở trạng thái khí) đến trạng thái cân bằng hóa học. Có thể dễ dàng rút ra biểu thức hằng số cân bằng từ những khái niệm nhiệt động. Hằng số cân bằng có ý nghĩa thực tế quan trọng bởi vì dựa vào HSCB, nhà hóa học có thể dự đoán được hướng và mức độ hoàn toàn của phản ứng hóa học. Nhưng rất cần thiết nhận biết rằng, biểu thức hằng số cân bằng không cho một thông tin nào về tốc độ phản ứng.

❖ Biểu thức gần đúng cho hằng số cân bằng

Ta xét trường hợp tổng quát phản ứng thuận nghịch sau:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D} \qquad (4.1)$$

Ở đây, những chữ in hoa ký hiệu các chất tham gia phản ứng còn những chữ in nghiêng là hệ số hợp thức. Trong quá trình phản ứng, nếu phản ứng diễn ra theo chiều thuận thì nồng độ (hàm lượng) các chất A, B giảm dần, còn nếu phản ứng diễn ra theo chiều nghịch thì nồng độ (hàm lượng) các chất C, D giảm dần. Khi tốc độ phản ứng theo chiều thuận bằng với tốc độ phản ứng theo chiều nghịch thì phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng. Đó là trạng thái cân bằng động. Hằng số cân bằng K_c của hệ là:

$$K = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b} \qquad (4.2)$$

Đây là biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng, trong đó, dấu ngoặc vuông là ký hiệu biểu diễn nồng độ mol của các chất tan hoặc áp suất riêng phần trong khí quyển nếu chất phản ứng là chất khí tại thời điểm cân bằng. *K* là đại lượng bằng số, phụ thuộc vào nhiệt độ, được gọi là **hằng số cân bằng**. Hằng số cân bằng *K* cho biết chiều và mức độ hoàn toàn của phản ứng.

❖ **Ý nghĩa của hằng số cân bằng**

Hằng số cân bằng cho biết về chiều hướng và mức độ hoàn toàn của phản ứng. Nếu *K* lớn hơn rất nhiều so với 1 ($K>>1$) th ì phản ứng theo chiều thuận chiếm ưu thế, *K* càng lớn phản ứng càng hoàn toàn.

Nếu K nhỏ rất nhiều so với 1 ($K<< 1$) thì chiều nghịch ưu thế hơn chiều thuận, ta bảo phản ứng xảy ra không hoàn toàn, *K* càng nhỏ, phản ứng tạo ra C và D hầu như không xảy ra.

Khi biết được hằng số cân bằng hóa học *K*, ta có thể tính toán:

- Nồng độ cân bằng của các ion chất điện ly yếu nếu biết nồng độ ban đầu của chúng.

- Nồng độ cân bằng của các chất tham gia phản ứng hoặc sản phẩm tạo thành của các phản ứng hóa học.

- Nồng độ cân bằng của các ion hydro, hydroxide, độ điện ly của các chất điện ly trong các dung dịch nước của các acid hoặc base yếu, các muối thủy phân, dung dịch đệm,…

- Nồng độ cân bằng của các cation, anion và độ tan của chất điện ly ít tan trong nước.

Phương trình (4.1) được sử dụng để xác định thành phần gần đúng của các dung dịch loãng ở trạng thái cân bằng. Để đánh giá chính xác hơn cần phải sử dụng hằng số nhiệt động.

4.2. HOẠT ĐỘ VÀ HỆ SỐ HOẠT ĐỘ

Trong phản ứng (4.1), A, B, C, D là những phân tử trung hòa điện, hằng số *K* chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Nếu A, B, C, D là những ion, cần tính đến lực tương tác tĩnh điện giữa chúng, nên trong biểu thức (4.2) phải thay nồng độ [A], [B], [C], [D] bằng hoạt độ (a) tương ứng.

Hoạt độ của một ion được xác định bằng hệ thức:

$$a = f. C \qquad (4.3)$$

Trong đó: C: là nồng độ mol

f: là hệ số hoạt độ

Theo thuyết tương tác tĩnh điện của Debye – Huckel, hệ số f phụ thuộc vào điện tích của ion đó, nồng độ và điện tích của tất cả các ion có mặt trong dung dịch. Nếu dung dịch có nồng độ cao, hệ số f còn phụ thuộc cả vào bản chất của ion đó.

❖ **Cách tính hệ số hoạt độ f:**

Để tính hệ số hoạt độ f, trước hết cần xác định lực ion (I) của dung dịch.

$$I = 0,5\ [C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + ...] = 0,5\ \Sigma C_iZ_i^2 \quad (4.4)$$

Dựa vào phương trình Debye – Huckel để tính f:

$$-\lg f_i = \frac{0,5.Z_i^2.\sqrt{I}}{1+r.0,33.10^8.\sqrt{I}} \quad (4.5)$$

Trong đó:

Z_i: điện tích của ion i

r: bán kính trung bình của ion solvat hóa đã cho, trong dung dịch nước r ≈3.10^{-8} cm. Cho nên:

$$-\lg f_i = 0,5.Z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \quad (4.6)$$

Do không thể xác định bằng thực nghiệm giá trị f_i của các ion nên người ta thay hệ số hoạt độ trong phương trình (4.6) bằng **hệ số hoạt độ trung bình** cho các ion có điện tích ± 1, ± 2,... ($f_{z\pm}$). Biểu thức (4.6) này chỉ đúng cho dung dịch nước và lực ion **I ≤ 0,2**. Khi lực ion I ≥ 0,2 (tức là khi dung dịch có nồng độ cao) ta cần điều chỉnh bằng một số hạng:

$$-\lg f_{z\pm} = 0,5.Z_i^2 \frac{.\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + A.I \quad (4.6a)$$

Trong đó: A là hệ số thay đổi theo bản chất của ion.

Bằng thực nghiệm, với dung dịch có nồng độ trung bình (0,20 < I < 0,5) Davies đã thu được biểu thức tính hệ số hoạt độ $f_{z\pm}(|z| \leq 3)$ như sau:

$$-\lg f_{z\pm} = A.Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2.I\right) \quad (4.6b)$$

Trong dung dịch nước, ở nhiệt độ phòng A = 0,5; dùng nồng độ mol để tính lực ion I.

Ghi chú:

- Khi lực ion I < 0,02, người ta tính hệ số f theo phương trình giới hạn Debye –Huckel: $-\lg f_{z\pm} = 0,5.Z_i^2\sqrt{I}$.

- Khi đưa hệs ốf ịvào bi ểu thức (4.2), ta có:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}\frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_b^b} = K_C f_{\pm} \qquad (4.7)$$

Trong đó: K_C là hằng số cân bằng mol.

$f_{\pm}$ là trị số đánh giá tác động của lực tương tác tĩnh điện lên hằng số cân bằng.

K là hằng số cân bằng nhiệt động lực học.

Trong thực tế tính toán nồng độ cân bằng của các tiểu phân trong hóa phân tích, người ta thường dùng hằng số cân bằng K_C, bỏ qua tác động của tương tác tĩnh điện – tức là chấp nhận $f_{\pm} = 1$. Kết quả tính toán theo cách này có sai số chấp nhận được chỉ khi dung dịch có nồng độ thấp (dung dịch loãng).

Ví dụ 4.1

Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch có hai muối hòa tan KCl $1{,}00.10^{-3}$ M và $MgSO_4$ $1{,}00.10^{-3}$ M.

Giải

Tính lực ion I: áp dụng công thức (4.3)

$I = 0{,}5\ (2 \times 1{,}00.10^{-3} + 2 \times 2^2 \times 1{,}00.10^{-3}) = 5.10^{-3}$

Tính f: Vì I < 0,02; áp dụng PT Debye – Huckel để tính f

$\lg f_{\pm 1} = -0{,}5.\ 1.\ \sqrt{5.10^{-3}} = -0{,}035 \rightarrow f_{\pm 1} = 0{,}92$

$\lg f_{\pm 2} = -0{,}5.\ 2^2.\sqrt{5.10^{-3}} = -0{,}14 \rightarrow f_{\pm 2} = 0{,}72$

Tính hoạt độ: áp dụng công thức (4.2)

$$a_{K^+} = a_{Cl^-} = 0{,}92.1{,}00.10^{-3} = 0{,}92.10^{-3}\ M$$

$$a_{Mg^{2+}} = a_{SO_4^{2-}} = 0{,}72.1{,}00.10^{-3} = 0{,}72.10^{-3}\ M$$

Ví dụ 4.2

Tính hoạt độ của các ion trong dung dịch $CaCl_2$ 0,1 M.

Giải

$I = 0{,}5\ (2^2 \times 0{,}1 + 1^2 \times 0{,}2) = 0{,}3$

Vì I > 0,20 nên tính hệ số f theo phương trình Davies (4.6b):

$$\lg f_{\pm 2} = -0,5.2^2\left(\frac{\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} - 0,2.0,3\right) = -0,598 \rightarrow f_{\pm 2} = 0,252$$

$$\lg f_{\pm 1} = -0,5.1^2\left(\frac{\sqrt{0,3}}{1+\sqrt{0,3}} - 0,2.0,3\right) = -0,149 \rightarrow f_{\pm 1} = 0,71$$

$$a_{Ca^{2+}} = 0,252.0,1 = 2,52.10^{-2}\,M$$

$$a_{Cl^-} = 0,71.0,2 = 1,42.10^{-1}\,M$$

Trong các phần tiếp theo, chúng ta giới hạn việc khảo sát trong dung dịch loãng (ở đó hệ số hoạt độ $f \approx 1$, và trị số hoạt độ bằng nồng độ).

4.3. CÂN BẰNG ACID – BASE TRONG NƯỚC

4.3.1. Khái niệm acid – base

Khái niệm acid và base đã có từ thế kỷ XVII, nhưng mãi đến cuối thế kỷ XIX mới xuất hiện thuyết acid và base của Arrhenius. Vào những năm đầu thế kỷ XX, chúng ta có thêm thuyết Bronsted – Lowry, thuyết Lewis để hoàn thiện thêm các khái niệm này. Để nghiên cứu cân bằng dung dịch trong hóa phân tích, thuyết acid – base của Bronsted – Lowry được coi là thích hợp hơn cả.

Theo thuyết Bronsted - Lowry: acid là những chất có khả năng cho proton, base là những chất có khả năng nhận proton.

$$\text{Acid} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+$$

Một acid sau khi cho một proton tạo ra một base liên hợp với nó. Người ta gọi đó là một cặp acid – base liên hợp. Bản thân proton H^+ không tồn tại tự do, một acid muốn cho proton thì phải có một base nhận proton đó. Base đó có thể là phân tử dung môi.

Ví dụ:

Với một base B hòa tan trong nước:

$$\underset{\text{base}}{B} + \underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{OH^-} + \underset{\text{acid}}{BH^+}$$

Với một acid HA:

$$\underset{\text{acid}}{HA} + \underset{\text{base}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{H_3O^+} + \underset{\text{base}}{A^-}$$

4.3.2. Sự phân ly của H_2O

Nước là một trong các dung môi lưỡng tính, nghĩa là vừa thể hiện tính acid, vừa thể hiện tính base hay còn gọi là dung môi tự proton phân hay tự phân ly. Trong dung dịch, nước luôn luôn có chứa một lượng nhỏ các ion H_3O^+ và OH^- do sự phân ly của nước theo phản ứng:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (4.8)$$

Ở đây, ion hydroni H_3O^+ biểu diễn trạng thái tồn tại của proton ở trong dung dịch nước dưới dạng ion hydrat hóa mà không phải dưới dạng ion tự do. Tuy vậy, để đơn giản khi viết người ta vẫn thường quy ước biểu diễn ion hydroni H_3O^+ dưới dạng ion đơn giản H^+ và cân bằng (4.8) thường vẫn được viết dưới dạng đơn giản:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (4.8a)$$

Để biểu diễn hằng số cân bằng cho sự phân ly của nước, ta dùng phương trình (4.9).

$$K = \frac{(H^+)(OH^-)}{(H_2O)} \quad (4.9)$$

Trong đó, dấu ngoặc đơn là biểu diễn hoạt độ phân tử các chất tan trong dung dịch.

Trong dung dịch loãng, nồng độ của nước rất lớn so với chất tan, xấp xỉ bằng 55,6 M nên có thể xem là hằng định. Ví dụ, nếu cho 0,1 mol acid clohydric vào 1 lít nước (1000g: 18g/mol = 55,6 mol H_2O), cân bằng (4.8a) chuyển dịch về bên trái và số mol nước không phân ly tăng từ 55,6 đến 55,7; như vậy, nếu nồng độ acid clohydric không quá lớn, nồng độ nước sẽ không bị ảnh hưởng. Vì vậy phương trình hằng số cân bằng của nước có thể viết:

$$K(H_2O) = K_{H_2O} = (H^+)(OH^-) \quad (4.9a)$$

Trong đó: K_{H_2O} được gọi là tích số ion của nước hay hằng số cân bằng phân ly của nước, được ký hiệu là K_w.

Lấy logarit biểu thức (4.9a) và sau khi đổi dấu ta có:

$$pH + pOH = pK_w \quad (4.9b)$$

Ở đây, $pH = -\lg(H^+)$; $pOH = -\lg(OH^-)$; $pK_w = -\lg K_w$.

Trong nước nguyên chất cũng như trong các dung dịch nước trung tính thì nồng độ ion hydro bằng nồng độ ion hydroxyl. Nếu chấp nhận hệ số hoạt độ bằng đơn vị thì:

$$pH = pOH = \frac{1}{2} pK_w \quad (4.9c)$$

Trong dung dịch acid thì $[H^+] > [OH^-]$ nên pH < pOH và pH $< \frac{1}{2} pK_w$. Chẳng hạn, ở25 ^{0}C, $K_w = 10^{-14}$nên trong dung d ịch nước trung tính thì pH = pOH = $\frac{1}{2} pK_w = 7$. Tr ong dung dịch acid pH < 7 và trong dung dịch base pH > 7.

Ở 25^{0}C, tích số ion của nước có giá trị là $1{,}01.10^{-14}$ (để cho tiện, chúng ta thường sử dụng đại lượng gần đúng $1{,}00.10^{-14}$). Sự phụ thuộc hằng số cân bằng của nước vào nhiệt độ được cho ở Bảng 4.2.

Bảng 4.2: Sự phụ thuộc hằng số cân bằng nước (K_w) vào nhiệt độ

Nhiệt độ (^{0}C)	0	25	50	100
K_W	$0{,}114.\ 10^{-14}$	$1{,}010.\ 10^{-14}$	$5{,}470.\ 10^{-14}$	$49{,}000.\ 10^{-14}$

Ví dụ 4.3:

Tính nồng độ ion hydro và ion hydroxyl trong nước nguyên chất ở 25 ^{0}C và 100^{0}C.

Giải

Vì OH^- và H_3O^+ được tạo thành chỉ là do s ựphân ly c ủa nước nên nồng độc ủa chúng phải bằng nhau: $[H_3O^+] = [OH^-]$.

Thay vào phương trình (4.9) ta có:

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

- Ở 25^{0}C: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1{,}00 \times 10^{-14}} = 1{,}00.\ 10^{-7}$M

- Ở 100^{0}C: $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7{,}00.\ 10^{-7}$M

Ví dụ 4.4:

Tính nồng độ ion hydro và ion hydroxyl trong dung dịch chứa NaOH 0,200 M trong nước.

Giải

Vì natri hydroxit là chất điện ly mạnh, sự đóng góp của nó vào nồng độ ion hydroxyl là 0,200 M. Sự phân ly của nước cũng tạo thành những ion hydroxyl ở lượng bằng lượng ion hydro. Do đó có thể viết:

$$[OH^-] = 0{,}200 + [H_3O^+]$$

$[H_3O^+]$ là phần đóng góp do dung môi phân ly vào nồng độ tổng cộng của ion hydroxyl. So với 0,200 M, nồng độ của OH^- của nước rất nhỏ, do đó:

$[OH^-] \approx 0{,}200$ M

Bây giờ chúng ta có thể tính nồng độ ion hydro theo phương trình (4.9a).

$$[H_3O^+] = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{0{,}200} = 5{,}00 \times 10^{-14} M$$

Nhận thấy rằng sự gần đúng:

$[OH^-] = 0{,}200 + 5{,}00 \times 10^{-14} \approx 0{,}200$ M; dẫn đến sai số không đáng kể.

4.3.3. Hằng số cân bằng của cặp acid – base liên hợp

Ta xét acid HA trong dung môi proton HS:

$$HA + HS \rightleftharpoons H_2S^+ + A^-$$

Hằng sốcân b ằng cho cặp HA/A^-:

$$K_a = \frac{[H_2S^+][A^-]}{[HA]} \qquad (4.10)$$

K_a biểu thị sức acid của HA; K_a càng lớn, acid phân ly càng nhiều thì acid đó càng mạnh.

Base A^-trong dung môi HS:

$$A^- + HS \rightleftharpoons HA + S^-$$

Hằng sốcân b ằng $K_b$bi ểu thịs ức của base A^-:

$$K_b = \frac{[HA][S^-]}{[A^-]}$$

K_b càng lớn, base A^- càng mạnh.

Nhân 2 hằng số ta có:

$$K_aK_b = [H_2S^+][S^-] = K_s \qquad (4.10a)$$

(K_s: hằng số phân ly của dung môi HS)

Với dung dịch nước ta có:$K_aK_b = K_w$

$$pK_a + p K_b = p K_w \qquad (4.10b)$$

Như vậy, trong một dung môi đã cho, đối với một cặp acid – base liên hợp, nếu dạng acid càng mạnh thì dạng base liên hợp với nó càng yếu và ngược lại.

Theo (4.10a), nếu biết hằng số K_s ta tính được hằng số K_b và ngược lại.

Dựa vào các hằng số của cặp acid – base liên hợp có thể thiết lập một thang acid trong dung môi HS. Thang này được giới hạn bởi hằng số của 2 cặp acid – base của dung môi:

Với H_2O: 2 cặp H_3O^+/H_2O và H_2O/OH^-.

Với HS: 2 cặp H_2S^+/HS và HS/S^-

Ta chấp nhận dung dịch có nồng độ 1M trở xuống. Thang acid thay đổi theo pK_A ở nhiệt độ đã cho. Ví dụ:

Nước: $0 \div 14$ (25^0C).

NH_3: $0 \div 27,7$ (-60^0C)

C_2H_5OH: $0 \div 19$ (25^0C)

H_2F_2: $0 \div 13,7$ (0^0C)

Có những acid chứa nhiều cặp acid – base liên hợp trong phân tử. Ví dụ: acid oxalic, acid phosphoric,…

H_3PO_4 có ba cặp acid base liên hợp là:

$H_3PO_4/H_2PO_4^-$; $H_2PO_4^-/ HPO_4^{2-}$; HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

Mỗi cặp acid – base liên hợp có một hằng số cân bằng tương ứng.

4.3.4. Các bước tiến hành giải bài toán cân bằng ion

Nói chung các hiện tượng xảy ra trong các hệ ion khác nhau thường rất phức tạp. Muốn lý giải được hiện tượng cần mô tả đầy đủ các quá trình có thể xảy ra trong hệ và biết cách loại bỏ một cách hợp lý các quá trình phụ và rút ra cách giải đơn giản nhất.

Có thể giải một bài toán cân bằng thực hiện theo các bước sau đây:

(1) Mô tả đầy đủ tất cả các quá trình có thể xảy ra trong hệ. Đây là giai đoạn quan trọng nhất, vì có mô tả đúng hiện tượng thì mới giải đúng. Khi mô tả các quá trình cần chú ý theo đúng các quy tắc như:

- Đối với các chất điện ly mạnh thì viết dưới dạng phân ly hoàn toàn thành ion.

- Đối với các chất điện ly yếu thì viết dưới dạng cân bằng giữa phân tử không phân ly và các ion, kèm theo hằng số cân bằng viết ở bên phải phương trình.

(2) Ghi rõ các dữ kiện thực nghiệm đã cho, chọn ẩn số cho bài toán, đồng thời đặt điều kiện cho ẩn số nếu có.

(3) Dựa vào các định luật bảo toàn khối lượng, định luật tác dụng khối lượng, thiết lập các phương trình liên hệ giữa các dữ kiện đã cho và các ẩn số cần tìm. Chú ý rằng, số phương trình liên hệ phải bằng số ẩn số cần tìm.

(4) Tổ hợp các phương trình liên hệ thành một phương trình duy nhất đối với một ẩn số thích hợp đã chọn. Thay các số liệu tương ứng và giải để tìm nghiệm của phương trình. So sánh nghiệm tìm được với các điều kiện ẩn số đã chọn ở trên để tìm đáp số của bài toán.

Việc tính toán đầy đủ như trên thường đòi hỏi phải giải các phương trình bậc cao. Tuy vậy trong đa số trường hợp có thể tiến hành các phép tính gần đúng trong phạm vi độ chính xác của các dữ kiện về cân bằng (từ 90 –95%).

Nguyên tắc của việc giải gần đúng là tìm cách loại bỏ các quá trình phụ, các quá trình xảy ra với mức độ không đáng để trong điều kiện bài toán đã cho. Về mặt toán học thì điều này tương ứng với việc loại bỏ các nồng độ vô cùng bé so với các nồng độ khác trong phương trình định luật bảo toàn nồng độ và bảo toàn điện tích. Như vậy, ta có thể rút số ẩn số và số phương trình liên hệ xuống mức tối thiểu và có thể giải dễ dàng hơn.

Trong thực tế chúng ta thường tiến hành đơn giản theo cách sau:

Nếu môi trường acid hoặc kiềm thì có thể không cần kể đến sự phân ly của nước. Như vậy, nếu môi trường acid thì $[H^+] >> [OH^-]$, nếu môi trường kiềm thì ngược lại $[H^+] << [OH^-]$.

Nếu muối rất ít tan hoặc hợp chất rất ít phân ly mà trong dung dịch lại có dư ion cùng tên với ion hình thành do kết quả hòa tan hay phân ly thì có thể coi sự hòa tan hay phân ly không đáng kể.

Nếu các phản ứng cân bằng cùng loại xảy ra đồng thời trong dung dịch thì những cân bằng nào tương ứng với hằng số phân ly quá bé sẽ xảy ra ở mức độ không đáng kể và có thể loại bỏ chúng so với quá trình phân ly mạnh hơn. Chẳng hạn, khi xét quá trình phân ly từng nấc của các đa acid (hoặc xét sự phân ly của nhiều đơn acid nếu $K_1 >> K_2 (10^4$ lần) thì có thể bỏ qua nấc phân ly thứ hai so với thứ nhất, nếu $K_2 >> K_3$ thì không cần kể đến sự phân ly của nấc thứ ba,...).

Chú ý rằng, việc so sánh các hằng số cân bằng chỉ có tính chất định hướng. Thực tế nồng độ tương đối của các ion sinh ra do kết quả phân ly không những phụ thuộc vào hằng số cân bằng, mà còn phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của các cấu tử tham gia cân bằng.

Các giả thuyết gần đúng chỉ được chấp nhận sau khi đã kiểm tra cẩn thận kết quả tính toán. Chẳng hạn, nếu coi môi trường là acid và khi

tính toán đã bỏ qua nồng độ ion OH^- so với nồng độ H^+, thì điều này chỉ được coi là đúng, nếu sau khi giải xong và kiểm tra lại kết quả thấy điều kiện $[H^+] >> [OH^-]$ đã được thỏa mãn.

Nếu việc kiểm tra cho thấy không thể chấp nhận điều kiện gần đúng thì phải giải lại bài toán một cách chính xác hơn có kể đến quá trình đã bị loại bỏ ở trên.

Dưới đây sẽ xét một ví dụ cụ thể để minh họa những điều vừa trình bày:

Ví dụ 4.5

Hãy tính pH trong dung dịch acid acetic 10^{-2} M. $K_a = 1{,}8.10^{-5}$.

Giải

Trong dung dịch acid acetic (ký hiệu HAc) có các quá trình phân ly của nước ứng với tích số ion K_W và quá trình phân ly của acid acetic, ứng với hằng số phân ly K_a. Ta viết:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W$ (i)

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- \quad K_a$ (ii)

Giải chính xác: Để tính được pH cần tính được nồng độ cân bằng của ion hydro. Muốn vậy cần thiết lập các phương trình liên hệ giữa các dạng nồng độ trong dung dịch. Ta có 4 ẩn số: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[Ac^-]$, [HAc]. Cần thành lập 4 phương trình:

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng (i) ta có:

$$[H^+][OH^-] = K_W \quad \text{(iii)}$$

Áp dụng tương tự đối với cân bằng (ii) ta có:

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K_a \quad \text{(iv)}$$

Áp dụng định luật bảo toàn nồng độ ban đầu đối với acid acetic ta có:

$$C_{HAc} = [HAc] + [Ac^-] \quad \text{(v)}$$

Theo định luật trung hòa điện ta có:

$$[H^+] - [OH^-] - [Ac^-] = 0 \quad \text{(vi)}$$

Phương trình (vi) có chứa đầy đủcác ion trong dung d ịch, vì vậy có thể dùng làm cơ sở đểt ổh ợp thành phương trình chứa ẩn sốduy nh ất là ion hydro từ phương trình (iii) đến (v), ký hiệu $[H^+] = h$ ta có:

$$h - \frac{K_W}{h} - \frac{C}{1 + K_a^{-1}h} = 0 \quad \text{(vii)}$$

Phương trình (vii) chỉ chứa một ẩn số duy nhất là nồng độ ion hydro và được thiết lập dựa trên việc kể đầy đủ tất cả các hiện tượng có trong dung dịch và không cần đưa ra một giả thuyết gần đúng nào. Bằng cách tổ hợp đơn giản ta sẽ thu được phương trình bậc 3 đối với h:

$$h^3 + K_a h^2 - (K_w + CK_a)h - K_w K_a = 0 \qquad \text{(viii)}$$

Thay các giá trị hằng số của K_a, K_w, C vào phương trình (viii), giải phương trình bậc 3, chọn nghiệm thích hợplà $h = 4{,}15.10^{-4}$.

Hay pH = 3,38.

Giải gần đúng:

Sau khi đã thiết lập được các cân bằng (i) và (ii) ta biện luận điều kiện gần đúng của bài toán.

Acid acetic là acid yếu, nhưng sự phân ly của nó còn lớn gấp nhiều lần so với sự phân ly của nước. Điều này có thể thấy nếu so sánh tích số ion của nước và của acid acetic.

Đối với acid acetic: $[H^+][Ac^-] = K[HAc] \approx KC_{HAc} = 1{,}8.10^{-7}$

Đối với nước: $[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$

Như vậy $[H^+][Ac^-] >> [H^+][OH^-]$

Mặt khác, sự phân ly đáng kể của acid acetic sẽ làm xuất hiện một lượng lớn ion hydro trong dung dịch và điều này sẽ làm chuyển dịch cân bằng phân ly của nước sang trái và ion hydro do nước phân ly lại càng không đáng kể. Vì vậy không cần kể đến sự phân ly của nước.

Dĩ nhiên giả thuyết gần đúng này chỉ được chấp nhận nếu kết quả tính toán cuối cùng cho thấy $[H^+] >> [OH^-]$ và đây cũng là điều kiện của phép tính gần đúng.

Trong dung dịch chỉ còn một cân bằng duy nhất là cân bằng phân ly của acid acetic:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- \qquad K_a = 1{,}8.10^{-5}$$

NĐ Ban đầu 10^{-2}

NĐ Cân bằng10^{-2} - h h h

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K$$

Hay $$\frac{h^2}{10^{-2}-h} = 1{,}8.10^{-5}$$

Vì K bé nên có thể dự đoán là nồng độ ion hydro tương đối bé so với nồng độ ban đầu của acid acetic và có thể đặt điều kiện tính gần đúng:

$h << 10^{-2}$ do đóh ^{2}=1,8.10 $^{-7}$và h = 4,2.10 $^{-4}$

Vì $4{,}20.10^{-4} << 10^{-2}$(trong ph ạm vi sai số ≤ 5%) nên cách tính gần đúng có thểch ấp nhận được

Kiểm tra điều kiện gần đúng của bài toán ($[H^+] >> [OH^-]$)

ta thấy $h = 4{,}2.10^{-4} >> \frac{K_w}{h}$ $(\frac{10^{-14})}{4{,}2.10^{-4}} = 2{,}410^{-11})$ nên ta có thể chấp nhận cách tính gần đúng như trên được.

4.3.5. Điều kiện proton

Hầu hết các quá trình xảy ra trong dung dịch nước đều có liên quan với các đặc tính acid, base của các chất. Do đó việc nghiên cứu cân bằng acid – base sẽ cho phép tìm hiểu, giải thích được nhiều hiện tượng phân tích xảy ra trong dung dịch. Mặt khác, việc nắm được phương pháp khảo sát cân bằng acid – base sẽ là cơ sở tìm hiểu các loại cân bằng khác (oxy hóa – khử, tạo phức,...).

Trong nhiều trường hợp, để tính được nồng độ cân bằng $[H_3O^+]$ cần phải giải một phương trình bậc cao (bậc 3, bậc 4 hoặc cao hơn). Tuy nhiên có thể sử dụng cách tính gần đúng cho từng trường hợp cụ thể. Để cho đơn giản, từ đây ta dùng ký hiệu: $h = [H_3O^+]$; $oh = [OH^-]$.

Để tính được nồng độ cân bằng các ion trong dung dịch cần dựa vào các hằng số cân bằng, phương trình bảo toàn khối lượng và phương trình trung hòa điện.

Một trường hợp riêng của định luật bảo toàn nồng độ áp dụng cho các hệ acid - base là định luật bảo toàn proton hay điều kiện proton. Có thể công thức hóa định luật này như sau:

Nồng độ proton trong dung dịch ở trạng thái cân bằng bằng tổng nồng độ proton mà các chất ở trạng thái so sánh (được quy ước gọi là "mức không") đã giải phóng ra trừ tổng nồng độ proton mà các chất ở trạng thái so sánh đã thu vào để đạt tới cân bằng.

Trạng thái so sánh có thể là trạng thái ban đầu hoặc một trạng thái giả định nào đó.

Ví dụ 4.6

Viết điều kiện proton đối với nước nguyên chất.

Giải

Mức không: H_2O

Cân bằng duy nhất trong nước: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Điều kiện proton: $[H^+] = [OH^-]$ (i)

Vì ở đây chỉ có một quá trình duy nhất giải phóng proton mà nồng độ proton giải phóng ra bằng nồng độ OH^- đã tạo thành.

Ví dụ 4.7

Viết điều kiện proton đối với dung dịch HCl.

Giải

Mức không: H_2O, HCl

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Điều kiện proton:

$[H^+] = [OH^-] + [Cl^-]$ (ii)

Vì trong dung dịch chỉ có 2 quá trình cho proton của HCl và H_2O

Ví dụ 4.8

Viết điều kiện proton đối với dung dịch H_3PO_4.

Giải

Mứckhông: H_3PO_4, H_2O

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ hoặc $H_3PO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + HPO_4^{2-}$

$HPO_4^- \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ hoặc $H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$

Cứ một ion $H_2PO_4^-$ tạo thành thì có một ion H^+ giải phóng ra, một ion HPO_4^{2-} ứng với 2 ion H^+ và một ion PO_4^{3-} ứng với 3 ion H^+ giải phóng ra từ H_3PO_4. Vì vậy ta có điều kiện proton:

$[H^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$ (iii)

Các phương trình (i), (ii), (iii) trong 3 ví dụ trên hoàn toàn trùng với phương trình định luật bảo toàn điện tích áp dụng cho các hệ tương ứng.

4.3.6. Cân bằng trong các dung dịch đơn acid và đơn base

4.3.6.1. Dung dịch đơn acid mạnh và đơn base mạnh

Acid và base thường được phân loại là mạnh hoặc yếu, phụ thuộc vào việc chúng có phân ly gần như "hoàn toàn" hay chỉ "một phần" tạo ra H^+ hoặc OH^-. Mặc dù không có sự khác biệt rõ nét giữa yếu và mạnh, nhưng một số acid hoặc base phân ly hoàn toàn đến mức chúng có thể được xem là acid mạnh, các acid khác còn lại được gọi là yếu.

Các acid mạnh như: HCl, HNO_3, $HClO_4$; các base mạnh như NaOH, KOH thường phân ly gần như hoàn toàn trong nước. Có thể dễ dàng suy ra $h \approx C_a$ cho các dung dịch acid mạnh và $h \approx K_n / C_b$ cho các dung dịch base mạnh. Tuy nhiên, có trường hợp cần phải kể đến sự phân ly của nước. Ta xem xét cụ thể từng trường hợp:

a. pH của dung dịch acid mạnh HA

Trong dung dịch này có hai cân bằng:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_W$$

Phương trình trung hòa điện:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Do acid mạnh phân ly hoàn toàn nên $[A^-] = C_a$, do đó:

$$h = C_a + K_w/h$$

Hoặc $$h^2 - C_a.h - K_w = 0 \qquad (4.11)$$

Thực tế có thể sử dụng tùy trường hợp:

Nếu $C_a = 10^{-6}$ M, khi bỏ qua oh ta có $h \approx 10^{-6}$ và pH = 6; oh sẽ là 10^{-8}. Sai số tính toán là:

$$\frac{10^{-8}}{10^{-6}} \times 100 = 1\%$$

Khi C_A càng lớn, sai số tương đối càng nhỏ.

Nếu $C_A \leq 10^{-7}$ M cần dùng phương trình (4.11).

Khi $C_A = 10^{-7}$, thay vào (4.11) ta được $h^2 - 10^{-7}h - 10^{-14} = 0$

Giải phương trình này ta có $h = 1{,}26.10^{-7} \rightarrow pH = 6{,}79$.

Ví dụ 4.8

Xác định pH của dung dịch HCl 10^{-8} M.

Giải

Nếu bỏ qua cân bằng phân ly của nước thì nồng độ H^+ chủ yếu từ acid HCl phân ly, do vậy pH của dung dịch được tính bằng 8. Điều này vô lý vì khi thêm acid vào nước dung dịch lại có tính kiềm.

Như vậy cần phải tính đến sự đóng góp của nước. Ta có:

$$K_W = 10^{-14} = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{nước} + [H_3O^+]_{HCl}$$

$$[OH^-] = [H_3O^+]_{nước}$$

Đặt $x = [H_3O^+]_{nước}$, do vậy:

$$[H_3O^+] = x + 1{,}0 \times 10^{-8}$$

$$[OH^-] = x$$

$$10^{-14} = (x + 1{,}0 \times 10^{-8})\,(x)$$

Sắp xếp lại ta có:

$$x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

Giải phương trình bậc 2 với nghiệm x ta được: $x = 1{,}9 \times 10^{-7}$ M

$\rightarrow$pH = 6,72

Áp dụng: Tính số mililít acid $HClO_4$ 0,001M cần lấy để điều chế 1 lít dung dịch acid này có pH = 6,2 (ĐS: 0,615 ml).

b. pH của dung dịch base mạnh BOH

Trong dung dịch nước một base mạnh BOH có nồng độ C_B, ta cũng có 2 cân bằng:

$$BOH \rightarrow B^+ + OH^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W$$

Phương trình bảo toàn điện tích

$$[B^+] + [H^+] = [OH^-]$$

$$h + C_B = K_W/h$$

$$h^2 + C_B.h - K_W = 0 \qquad (4.12)$$

Đây là phương trình tổng quát tính nồng độ h của dung dịch base mạnh. Tuy nhiên việc sử dụng tùy trường hợp.

- Nếu $C_B \geq 10^{-6}$ M, ta bỏ qua h cạnh C_B.

  Như vậy oh = $C_B \rightarrow h = K_W/C_B$ hay pH = pW+ logC_B

- Nếu $C_B \leq 10^{-7}$ M ta sử dụng phương trình (4.12).

Giả sử $C_B = 10^{-7}$ M, giải phương trình: $h^2 + 10^{-7}h - 10^{-14} = 0$

Ta sẽ có $h = 6{,}18.10^{-8} \rightarrow$ pH = 7,21.

Ví dụ 4.9

Thêm 0,1 mol dung dịch NaOH vào một lít nước tinh khiết. Hãy xác định pH của dung dịch.

Giải

Trước khi đạt cân bằng:

$[OH^-]$ từ NaOH = 0,1 M

$[OH^-]$ trong nước = 10^{-7} M

Có thể bỏ qua nồng độ OH^- trong nước.

Do K_w là hằng số. Ta có:

$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+]\,[OH^-]$

$[H_3O^+] = K_w / [OH^-]$

$= 10^{-14} / (0{,}1\ M)$

$= 10^{-13}$ M

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (10^{-13}) = 13$

Áp dụng: Tính số mililít NaOH 10^{-3}M phải lấy để điều chế được 1 lít dung dịch NaOH có pH = 8,5 (ĐS: 3,16 ml).

4.3.6.2. ***Dung dịch đơn acid và đơn base yếu***

Trong các dung dịch này hệ gồm hai cân bằng: cân bằng phân ly của nước và cân bằng phân ly của acid yếu hoặc cân bằng thâu proton của base yếu.

Ví dụ, trong dung dịch acid acetic (HAc) có hai cân bằng:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w$ (i)

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$ $\quad K$ (ii)

Hay trong dung dịch ammoniac có hai cân bằng:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_w (iii)

$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ K^{-1} (iv)

Trong trường hợp này, việc lý luận để đơn giản hiện tượng phải xuất phát từ việc so sánh hai loại cân bằng nói trên. Chú ý rằng khả năng phân ly của acid yếu và base yếu phụ thuộc không những vào nồng độ ban đầu mà còn phụ thuộc vào hằng số phân ly của chúng. Mặt khác đối với nước, ta đã dùng đại lượng tích số ion để đánh giá khả năng phân ly của nước. Vì vậy, muốn so sánh khả năng phân ly của acid yếu với nước thì nên dùng tích số ion của acid. Trong ví dụ trên, để so sánh hai cân bằng (i) và (ii) ta sẽ so sánh các tích ion $[H^+]$ $[OH^-] = K_w$ với tích $[H^+]$ $[Ac^-]$. Theo định luật tác dụng khối lượng thì:

$$[H^+][Ac^-] = K[HAc] \approx KC_{HAc}$$

Vì vậy có thể so sánh gần đúng hai cân bằng trên bằng cách so sánh K_w với tích KC_{HAc}. Nếu tích $KC_{HAc} >> K_w$ thì điều đó có nghĩa là nồng độ các ion do nước phân ly ra là không đáng kể so với nồng độ các ion do acid phân ly ra. Nói cách khác, sự có mặt của acid acetic đã tạo một nồng độ ion hydro đủ lớn để có thể chuyển dịch cân bằng của nước sang trái và nồng độ H^+ hoặc OH^- do nước phân ly ra là rất bé so với nồng độ hydro do acid acetic phân ly ra. Như vậy dung dịch sẽ có môi trường aci d và có thể chấp nhận điều kiện gần đúng h >> K_w/h để có thể bỏ qua cân bằng phân ly của H_2O và tính toán thành phần cân bằng của hệ dựa trên một cân bằng duy nhất là cân bằng phân ly của acid acetic.

Ví dụ 4.10

Hãy tính nồng độ cân bằng trong dung dịch a cid acetic 10^{-3} M.

Giải

Các quá trình:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_w = 10^{-14}$ (i)

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$ $K_a = 1{,}8.10^{-5}$ (ii)

$K_a.C = 1{,}8.10^{-5} \times 10^{-3} = 1{,}8.10^{-8} >> K_w(= 10^{-14})$

Vậy có thể chấp nhận h >> K_w/h và ta sẽ tính theo cân bằng (ii)

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$ $K_a = 1{,}8.10^{-5}$

NĐ ban đầu 10^{-3}

NĐ cân bằng 10^{-3} - h h h

$$\frac{h^2}{10^{-3}-h} = 1,8.10^{-5}$$

Đặt điều kiện tính gần đúng: h << 10^{-3}; ta có $h^2 = 1,8.10^{-8}$ hay $h = 1,34.10^{-4}$. $1,34.10^{-4}$ không bé hơn nhiều so với 10^{-3}, vì vậy muốn chính xác hơn cần giải phương trình bậc hai:

$$h^2 + 1,8.10^{-5}h - 1,8.10^{-8} = 0$$

Giải ra ta được: $h = 1,26.10^{-4}$ và $K_W/h = 8.10^{-11} << h$

Vậy: $[H^+] = [Ac^-] = 1,26.10^{-4}$ M; $[OH^-] = 8.10^{-11}$M

và $[HAc] = 10^{-3} - h = 8,74.10^{-4}$M

Áp dụng: Tính pH trong dung dịch HF 0,1 M ($K_a = 6,8.10^{-4}$) (ĐS: pH = 1,59).

Việc lý luận để tính gần đúng cân bằng trong các dung dịch base yếu cũng tương tự như đối với các acid yếu. Chẳng hạn, đối với dung dịch amoniac ta có thể lý luận xuất phát từ hai cân bằng (iii) và (iv).

Nếu việc so sánh tích $[NH_4^+][OH^-] \approx K_w.K_a^{-1}.C$ với tích ion K_W của nước cho thấy $K_W << K_w.K_a^{-1}.C$ hay $K_a^{-1}.C >> 1$ thì có thể bỏ qua sự phân ly của nước, bởi vì nồng độ OH^- giải phóng ra trong cân bằng (iv) đủ lớn để làm dịch chuyển cân bằng phân ly của nước sang trái. Điều kiện tính gần đúng ở đây là $[OH^-] >> [H^+]$.

Ví dụ 4.11

Tính pH trong dung dịch NH_3 10^{-2} M, $K_b = 1,75.10^{-5}$.

Giải

Các quá trình:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad K_w = 10^{-14}$ (i)

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\qquad K_b = K_w.K_a^{-1} = 1,75.10^{-5}$ (ii)

$K_b.C = 1,75.10^{-5} \times 10^{-2} = 1,75.10^{-7} >> K_w(= 10^{-14})$

Vậy có thể chấp nhận $K_w/h >> h$ và bỏ qua sự phân ly của nước, ta sẽ tính theo cân bằng (ii)

	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$		
NĐ ban đầu	10^{-2}	0	0
NĐ cân bằng	$10^{-2} - K_w/h$	K_w/h	K_w/h

$$\frac{(\frac{K_w}{h})^2}{10^{-2}-\frac{K_w}{h}} = 1,75.10^{-5}$$

Đặt điều kiện tính gần đúng: $K_W/h << 10^{-2}$; ta có:

$[OH^-] = K_w/h = 4,18.10^{-4}$ M và $[H^+] = 2,39.10^{-11}$M

pH = 10,62

Áp dụng: Tính pH trong dung dịch NH_3 0,050 M ($K_a = 1,75.10^{-5}$) (ĐS: pH = 10,97).

4.3.7. Cân bằng trong dung dịch có cặp acid – base liên hợp

Một cặp acid – base liên hợp HA/A^- hòa tan trong nước như CH_3COOH/CH_3COO^-; NH_4^+/NH_3. Ở đây dạng acid hoặc base của cặp acid – base liên hợp thường xuất phát từ một muối phân ly hoàn toàn trong nước như CH_3COONa, NH_4Cl.

Trong trường hợp dung dịch chứa hỗn hợp acid yếu HA và base liên hợp A^- thì trước hết cần đánh giá gần đúng nồng độ ion hydro trong dung dịch theo biểu thức rút ra từ định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho cân bằng:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a$$

$$[H^+] = K\frac{[HA]}{[A^-]} \approx K\frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

Nếu hằng số K và tỷ số $\frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$ không quá bé sao cho $K\frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \gg 10^{-7}$ thì môi trường của dung dịch là acid và cân bằng chủ yếu trong dung dịch là:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad \text{(i)}$$

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K \qquad \text{(ii)}$$

Ngược lại nếu K rất bé và tỷ số $\frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$ cũng rất bé và $K.\frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \ll 10^{-7}$ thì môi trường dung dịch là base và cân bằng chủ yếu trong dung dịch là:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad K_b = K_wK_a^{-1} \qquad \text{(iii)}$$

Trong trường hợp thứ nhất (môi trường dung dịch là acid), việc tính toán gần đúng chủ yếu dựa vào cân bằng (ii) và trong trường hợp thứ 2 (môi trường dung dịch là base) dựa vào cân bằng (iii).

Ví dụ 4.12

Tính pH trong dung dịch acid fomic 10^{-2} M và natri fomiat 10^{-3} M.

Giải

Các quá trình có thể xảy ra trong dung dịch

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 10^{-14}$

$HCOONa \rightarrow Na^+ + HCOO^-$

$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ $\quad K_a = 10^{-3,75}$ (i)

$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$ $\quad K_b = K_w.K_a^{-1} = 10^{-10,25}$ (ii)

Từ(i) suy ra n ồng độg ần đúng của ion hydro:

$$[H^+] \approx K \times \frac{C_{HCOOH}}{C_{HCOO^-}} = 10^{-3,75} \times \frac{10^{-2}}{10^{-3}} = 10^{-2,75} \gg 10^{-7}$$

Vậy dung dịch có môi trường acid. Cân bằng (i) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.

$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ $\quad K_a = 10^{-3,75}$

NĐ ban đầu 10^{-2}

NĐ cân bằng $10^{-2} - h$ $\quad h$ $\quad 10^{-3} + h$

$$\frac{h(10^{-3}+h)}{10^{-2}-h} = Ka \qquad \text{(iii)}$$

Bởi vì nồng độ H^+ tính gần đúng ở trên là $10^{-2,75}$ không khác so với 10^{-3} và 10^{-2}, vì vậy cần giải đầy đủ phương trình (iii):

$$h^2 + h(10^{-3} + K_a) - 10^{-2}K = 0$$

Thay các giá trị ta được:

$$h^2 + 1{,}178.10^{-3} + 1{,}78.10^{-6} = 0$$

Kết quả giải phương trình cho ta: $h = 8{,}69.10^{-4}$ và pH = 3,06.

Chú ý: Nếu tính gần đúng như trên thì $h = 10^{-7,25}$ và pH = 2,75 khác nhiều với giá trị tính chính xác vừa thu được.

Ví dụ 4.13

Tính pH trong dung dịch chứa hỗn hợp acid xyanhydric 10^{-3} M và kali xyanua 10^{-1} M.

Giải

Các quá trình có thể xảy ra trong dung dịch:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_W = 10^{-14}$

$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$

$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ $K_a = 10^{-9,35}$ (i)

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ $K_b = K_w K_a^{-1} = 10^{-4,65}$ (ii)

Nồng độion hydro tính g ần đúng từcân b ằng (i) bằng:

$$[H^+] \approx K \frac{C_{HCN}}{C_{CN^-}} = 10^{-11,35} \ll 10^{-7}$$

Vậy dung dịch có môi trường base. Quá trình chủy ếu trong dung dịch là cân bằng (ii).

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ $K_b = 10^{-4,65}$

NĐ ban đầu 10^{-1} 10^{-3}

NĐ cân bằng 10^{-1} - oh 10^{-3} + oh oh

$$\frac{oh(10^{-3}+oh)}{10^{-1}-oh} = 10^{-4,65} \quad \text{(iii)}$$

Như đã tính gần đúng ở trên, nồng độ $[H^+] \approx 10^{-11,35}$, do đó $[OH^-] \approx 10^{-2,65} \approx 10^{-3}$, nên chỉ có có thể đưa ra giả thuyết tính gần đúng oh << 10^{-1}.

Tổ hợp phương trình (iii) ta được:

$oh^2 + 10^{-3} oh - 10^{-5,65} = 0$

Kết quả tính toán cho ta oh = $1,073.10^{-3}$ (oh << 10^{-1}), vậy $[OH^-] = 1,073.10^{-3}$M và $[H^+] = 9,3.10^{-12}$M , suy ra pH = 11,03. Chú ý rằng nếu tính gần đúng như trên thì pH = 11,35.

Trong trường hợp tổng quát khi các điều kiện $[H^+] >> [OH^-]$ hoặc $[OH^-] >> [H^+]$ không được thỏa mãn thì không thểb ỏqua cân b ằng phân ly của nước. Ở đây cần phải kể đầy đủcác quá trình x ảy ra trong hệvà thiết lập phương trình liên hệgi ữa các ion trong dung dịch thông qua các phương trình trung hòa điện, phương trình định luật bảo toàn nồng độ ban đầu và định luật tác dụng khối lượng.

Xét trường hợp tổng quát khi dung dịch chứa hỗn hợp acid HA có nồng độ C_a và base liên h ợp A^- l ấy dưới dạng muối phân ly hoàn toàn B^+A^- n ồng độ C_b.

Trong dung dịch có các cân bằng:

B^+A^- → B^+ + A^-

H_2O ⇌ $H^+ + OH^-$ $K_w = 10^{-14}$

HA ⇌ $H^+ + A^-$ K_a

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng phân ly của HA ta có:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow [H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \quad \text{(i)}$$

Theo định luật bảo toàn khối lượng:

$C_{HA} + C_A^- = [HA] + [A^-] = C_a + C_b$ (ii)

Theo định luật trung hòa điện:

$[H^+] + [B^-] = [OH^-] + [A^-]$

Hay:

$[H^+] + C_b = [OH^-] + [A^-]$ (iii)

Từ(iii) suy ra: $[A^-] = C_b + [H^+] - [OH^-]$ (iv)

Từ(ii) và (iii) suy ra: $[HA] = C_a - [H^+] + [OH^-]$ (v)

Thay (iv) và (v) vào (i) và đặt $[H^+] = h$; $[OH^-] = oh$ ta có:

$$h = K_a \frac{C_a - h + oh}{C_b + h - oh} \quad (4.13)$$

Phương trình (4.13) là phương trình tổng quát tính h của một cặp acid –base liên h ợp trong dung dịch nước.

Trong thực tếcó th ểtính g ần đúng trong một số trường hợp:

Trong dung dịch acid: h >> oh ta có:

$$h = K_a \frac{C_a - h}{C_b + h} \rightarrow h^2 + (C_b + K_a)h - K_a C_a = 0 \quad (4.13a)$$

Phương trình (4.13a) chính là phương trình tính h đối với cặp acid base liên hợp thỏa mãn điều kiện $K \times \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \gg 10^{-7}$.

Trong dung dịch base: oh >> h nên:

$$h = K_a \times \frac{C_a + oh}{C_b - oh} = K_a \times \frac{C_a + \frac{K_w}{h}}{C_b - \frac{K_w}{h}}$$

Sau khi triển khai thu được công thức cuối cùng là:

$C_b h^2 - (K_w + K_a C_a)h - K_a K_w = 0$ (4.13b)

Phương trình (4.13b) chính là phương trình tính h đối với cặp acid base liên hợp thỏa mãn điều kiện $K \times \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \ll 10^{-7}$.

Thường gặp nhất trong thực tế là dung d ịch có h và oh nhỏ hơn nhiều so với nồng độ C_a và C_b nên phương trình (4.13) được đơn giản hóa thành phương trình Henderson–Hasselbalch:

$$h = K_a \times \frac{C_a}{C_b} \quad \text{hay:} \quad pH = pK_a - \log \frac{C_a}{C_b} \qquad (4.14)$$

Có thểs ửd ụng phương trình (4.13) để tính pH c ủa hệch ứa bất kỳ đơn acid hoặc đơn base nào.

Dung dịch đơn acid yếu:

- Trong trường hợp này $C_b = 0$ và h >> oh nên công th ức (4.13) trở thành:

$$h = K_a \frac{C_a - h}{h} \rightarrow h^2 + K_a h - K_a C_a = 0 \qquad (4.15a)$$

- Nếu C_a >> h thì:

$$h = K_a \frac{C_a}{h} \rightarrow h = \sqrt{K_a C_a} \qquad (4.15b)$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_a)$$

Dung dịch đơn base yếu:

- Trong trường hợp này $C_a = 0$ và oh >> h, công th ức (4.13) trở thành:

$$h = K_a \frac{oh}{C_B - oh}$$

Thay $oh = K_w/h$ ta có: $C_b h^2 - K_w h - K_a K_w = 0$ (4.16a)

- Nếu C_b >> oh thì:

$$h = \sqrt{\frac{K_a K_W}{C_b}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + lg C_b) = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + lg C_b) \quad (4.16b)$$

4.3.8. Cân bằng của dung dịch hai acid (hoặc hai base)

Hai acid HA_1 và HA_2 có n ồng độ (NĐ) tương ứng C_1 và C_2 trong nước. Đểtính pH c ủa dung dịch có thể phân ra 3 trường hợp:

i) Hai acid mạnh:

Nếu hai acid HA_1 và HA_2 phân ly hoàn toàn. Tính pH của dung dịch được thực hiện như trường hợp 1 acid mạnh có nồng độ $C = C_1 + C_2$.

ii) Acid mạnh HA_1 và acid yếu HA_2:

Vềnguyên t ắc, acid mạnh HA_1 quy ết định pH của dung dịch. Tuy nhiên, nếu nồng độacid m ạnh C_1 x ấp xỉv ới lượng H_3O^+ sinh ra t ừacid HA_2 thì khi tính toán pH c ần xem xét đến cả2 acid.

Ta xét trường hợp đơn giản dung dịch chứa acid mạnh HA_1 (C_1) và acid yếu HA_2(C_2). Hệg ồm có các cân bằng sau:

$$HA_1 \rightarrow H^+ + A_1^-$$

$$HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A_2^- \quad K_a$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w$$

Môi trường của dung dịch là acid, ta có thểb ỏqua s ựphân ly c ủa nước. Như vậy trong hệch ỉcó m ột cân bằng duy nhất là cân bằng phân ly của acid yếu HA_2.

$$HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a$$

NĐ ban đầu C_2 C_1

NĐ cân bằng $C_2 - x$ $C_1 + x$ x

$$\frac{(C_1 + x)x}{C_2 - x} = K_a$$

Sựcó m ặt của ion hydro do HA_1 phân ly ra đã làm hạn chếs ựphân ly của acid yếu HA_2, vì vậy thông thường có thể đặt điều kiện gần đúng $x << C_1$ ho ặc $x << C_2$ và d ựa vào phương trình định luật tác dụng trên để tính x và từ đó tính được $[H^+]$ và nồng độcác c ấu tửcòn l ại của hệ.

Ví dụ 4.14

Tính pH của dung dịch hòa tan 2 acid: HCl nồng độ10^{-3} M và acid acetic 0,10 M. Biết acid yếu có $K_a = 1{,}8.10^{-5}$.

Giải

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$HAx \rightleftharpoons H^+ + Ax^- \quad K_a = 1{,}8.10^{-5}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w$$

Môi trường là acid, cân bằng chủ yếu trong dung dịch là:

$$HAx \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a = 1{,}8.10^{-5}$$

NĐ ban đầu 10^{-1} 10^{-3}

NĐ cân bằng 10^{-1} - x 10^{-3} + x x

$\frac{x(10^{-3}+x)}{0,1-x} = 1,8.10^{-5}$

Điều kiện gần đúng x << 10^{-3} không thỏa mãn vì theo phép gần đúng:

x $\approx \frac{1,8.10^{-5}.10^{-1}.}{10^{-3}.} = 1,75.10^{-3}$ lại lớn hơn 10^{-3}. Vậy chỉ có thể đặt điều kiện cho x << 0,1. Ta có phương trình:

$x^2 + 10^{-3}x - 1,8.10^{-6} = 0$

Kết quả tính cho ta x = $9,3.10^{-4}$.

Vậy $[Ax^-]$ = x = $9,8.10^{-4}$ M; $[H^+]$ = 10^{-3} + x = $1,93.10^{-3}$ M; [HAx] = $9,9.10^{-2}$ M.

Áp dụng: Tính pH của dung dịch hòa tan 2 acid: HCl nồng độ 0,010M và acid salicylic 0,10M. Biết acid yếu có pK_a = 3. (ĐS: $[H^+]$ = $1,59.10^{-2}$).

iii) Hai acid đều yếu

Giả sử trong dung dịch chứa 2 acid yếu HA_1 và HA_2 với nồng độ $C_{HA1} = C_1$; $C_{HA2} = C_2$.

Các quá trình xảy ra:

$HA_1 \rightleftharpoons H^+ + A_1^-$ K_{a1} (1)

$HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A_2^-$ K_{a2} (2)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_w (3)

Trong đa số trường hợp $[H^+] >> [OH^-]$, vì vậy ta có thể bỏ qua cân bằng phân ly của nước.

Trường hợp nếu một trong hai acid là acid mạnh hơn hẳn acid kia, chẳng hạn $K_{a1}C_1 >> K_{a2}C_2$ thì có thể bỏ qua cân bằng (2) và tính nồng độ các cấu tử tham gia cân bằng (1) theo định luật tác dụng khối lượng như thường lệ. Nồng độ ion hydro tính được lại được dùng để tính cấu tử khác tham gia vào cân bằng (2).

Ví dụ 4.15

Tính nồng độ các cấu tử trong dung dịch chứa acid acetic 0,01 M và acid xyanhydrit 0,20 M.

Giải

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_W (i)

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ax^-$ $K_a = 1{,}8.10^{-5}$ (ii)

$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ $K_a' = 4{,}8.10^{-10}$ (iii)

So sánh 3 phương trình trên ta thấy $K_a C_{HAc}(1{,}8.10^{-7}) >> K_a' C_{HCN}(9{,}6.10^{-11}) >> K_W(10^{-14})$. Vậy có thể coi phương trình (ii) là chủ yếu.

Môi trường là acid, cân bằng chủ yếu trong dung dịch là:

$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$ K_a

NĐ ban đầu 10^{-2}

NĐ cân bằng $10^{-2} - h$ h h

Từ đây ta tính được: $h = 4{,}24.10^{-4} = [H^+] = [Ac^-]$

Để tính nồng độ ion $[CN^-]$ cần dùng cân bằng (iii) và sử dụng nồng độ cân bằng của ion hydro đã tính được ở trên.

$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ $K_a' = 4{,}8.10^{-10}$

NĐ ban đầu 2.10^{-1} $4{,}24.10^{-4}$ 0

NĐ cân bằng $2.10^{-1} - x$ $(x + 4{,}24.10^{-4})$ x

Kết quả tính cho ta $x = 2{,}26.10^{-16} = [CN^-]$

Như vậy sự phân ly của HCN chỉ đóng vai trò không đáng kể so với sự phân ly của acid acetic.

Trong trường hợp nếu dung dịch chứa hỗn hợp nhiều acid khác nhau có các giá trị hằng số cân bằng **gần như nhau** thì phải thiết lập phương trình liên hệ giữa các dạng ion trong dung dịch thông qua phương trình trung hòa điện và sau đó tổ hợp thành phương trình đối với ẩn số là nồng độ H^+.

Chẳng hạn, đối với dung dịch chứa hai acid yếu HA_1 và HA_2 với nồng độ $C_{HA_1} = C_1$ và $C_{HA_2} = C_2$.

Các quá trình xảy ra:

$HA_1 \rightleftharpoons H^+ + A_1^-$ K_{a1} (i)

$HA_2 \quad \rightleftharpoons \quad H^+ + A_2^- \qquad K_{a2} \qquad (ii)$

$H_2O \quad \rightleftharpoons \quad H^+ + OH^- \qquad K_w \qquad (iii)$

Ta có:

- Phương trình trung hòa điện:

$[H^+] - [OH^-] - [A_1^-] - [A_2^-] = 0 \qquad (iv)$

Đặt: $[H^+] = h$; $[OH^-] = K_w/h$; $[A_1^-] = ?$; $[A_2^-] = ?$

Nồng độ $[A_1^-]$ và $[A_2^-]$ được tính dựa vào định luật bảo toàn nồng độ ban đầu, tổ hợp với các định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho các cân bằng (i) và (ii), thu được:

$$[A_1^-] = C_1 . \frac{1}{1+K_{a1}^{-1}h}; \qquad [A_2^-] = C_2 . \frac{1}{1+K_{a2}^{-1}h} \qquad (v)$$

Thay (v) vào (iv) ta được phương trình tính nồng độion hydro:

$$h - \frac{W}{h} - \frac{C_1}{1+K_{a1}^{-1}h} - \frac{C_2}{1+K_{a2}^{-1}h} = 0 \qquad (4.17a)$$

Đối với dung dịch chứa hỗn hợp n acid HA_i với nồng độ C_i thì phương trình liên hệcó d ạng tổng quát:

$$h - \frac{W}{h} - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{C_i}{1+K_{ai}^{-1}h} = 0 \qquad (4.17b)$$

Tổ hợp các phương trình (4.17a) và (4.17b) thường đưa đến phương trình bậc cao đối với h.

Thường trong dung dịch acid, bỏ qua $[OH^-]$ nên phương trình trung hòa điện (iv) trở thành:

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] \qquad (vi)$$

Nếu bỏ qua sự phân ly của acid yếu thì: $C_1 = [HA_1]$ và $C_2 = [HA_2]$

Từ 2 hằng số cân bằng acid ta có:

$$[A_1^-] = \frac{K_{a1}C_1}{h} \quad \text{và} \quad [A_2^-] = \frac{K_{a2}C_2}{h} \qquad (vii)$$

Thay (vii) vào (vi) ta có: $h^2 = K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2$

$$h = \sqrt{k_{a1}C_1 + k_{a2}C_2} \qquad (4.17c)$$

Ví dụ 4.16

Tính pH trong dung dịch chứa hỗn hợp acid formic (C_a) và acid nitơ (C_a') có cùng nồng độ 0,1M.

Giải

Các quá trình xảy ra trong dung dịch:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_w (i)

$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$ $K_a = 10^{-3,95}$ (ii)

$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$ $K_a' = 10^{-3,29}$ (iii)

K_aC_a và $K_a'C_a'$ cùng bậc và lớn hơn K_W nhiều. Vì vậy trong dung dịch chủ yếu tồn tại cân bằng (ii) và (iii). Áp dụng phương trình (4.13a) với chú ý rằng h >> K_w/h, ta được phương trình liên hệ.

$$h - \frac{10^{-1}}{1+10^{3,95}h} - \frac{10^{-1}}{1+10^{3,92}h} = 0$$

Sau khi tổ hợp ta được phương trình bậc 3 đối với h:

$$F(h) = h^3 + 6,87.10^{-4}h^2 - 6,87.10^{-6}h - 1,82.10^{-8} = 0$$

Giải phương trình trên chọn nghiệm thích hợp là: $h = 3,21.10^{-3}$.

Suy ra pH = 2,49.

Để giải theo phương pháp Newton, cần tìm giá trị gần đúng h^0. Muốn vậy, ta dựa vào phương trình (3) (vì $K' > K$):

$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$ $K_a' = 10^{-3,29}$

NĐ ban đầu 2.10^{-1}

NĐ cân bằng 0,1- x h h

Kết quả tính cho ta $h^0 \approx 6,90.10^{-3}$

Việc giải theo phương pháp Newton cho $h = 6,90.10^{-3}$ và pH = 2,20.

Trong nhiều trường hợp K rất bé và $K^{-1}h >> 1$ thì phương trình rút ra được đơn giản thành phương trình bậc hai và có thể giải gần đúng một cách dễ dàng.

Áp dụng: Tính $[H^+]$ của dung dịch 2 acid hòa tan: acid formic 10^{-2} M ($K_{a1} = 1,77.10^{-4}$) và acid acetic 10^{-1} M ($K_{a2} = 1,75.10^{-5}$). ĐS: $1,9.10^{-3}$

4.3.9. Cân bằng trong các dung dịch đa acid

Có thể coi các đa acid như là hỗn hợp của nhiều đơn acid. Trong đa số các trường hợp, nhất là các acid vô cơ thì sự phân ly của các đa acid xảy ra nhanh nhất ở nấc thứ nhất và sau đó giảm dần ở các nấc tiếp theo, nghĩa là các hằng số phân ly sắp xếp theo thứ tự: $K_1 > K_2 > \ldots > K_n$.

Đối với các acid mà hai nấc phân ly đều cách nhau rất xa (khoảng 10^4 lần) thì có thể coi sự phân ly của nấc thứ nhất là đóng vai trò quyết định và ta có thể tính nồng độ ion hydro dựa vào cân bằng phân ly của nấc thứ nhất như trường hợp đối với các đơn acid.

Ví dụ 4.17

Tính nồng độ cân bằng các ion trong dung dịch bão hòa khí cacbonic ở nhiệt độ thường.

Giải

Trong dung dịch bão hòa ở nhiệt độ thường, nồng độ khí cacbonic là 3.10^{-2} mol/l. Trong nước, khí cacbonic tồn tại chủ yếu dưới dạng acid cacbonic H_2CO_3 và có các cân bằng sau:

$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $K_1 = 10^{-6,35}$ (i)

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ $K_2 = 10^{-10,33}$ (ii)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_W (iii)

$K_1 >> K_2 >> K_W$ nên có thể coi cân bằng (i) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch.

$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $K_1 = 10^{-6,35}$

NĐ ban đầu 3.10^{-2}

NĐ cân bằng $3.10^{-2} - h$ h h

$$\frac{h^2}{3.10^{-2}-h} = K_1$$

Với $h << 3.10^{-2}$ ta có $h = 1,16.10^{-4}$. Vậy $[H^+] = [HCO_3^-] = 1,16.10^{-4}$ M.

Để tính nồng độ ion $[CO_3^{2-}]$ cần xuất phát từ phương trình (ii).

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ $K_2 = 10^{-10,33}$

NĐ cân bằng $h - x$ $h + x$ x

$$x = K_2 \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

Giải ra ta được $x = 4,68.10^{-11}$ hay $[CO_3^{2-}] = 4,68.10^{-11}$ và $[OH^-] = K_w/h = 8,6.10^{-11}$ M.

Kết quả tính toán cho thấy $[OH^-]$ và $[CO_3^{2-}]$ đều bé hơn rất nhiều so với nồng độ ion hydro. Điều đó chứng tỏ giả thiết cho rằng cân bằng (i) là cân bằng chủ yếu trong dung dịch là hoàn toàn đúng đắn.

Áp dụng: Tính pH của dung dịch $H_2CO_3 1.10^{-3}$ M. Đs: 4,38

Trong trường hợp khi các hằng số phân ly kế tiếp gần nhau hoặc không cách nhau nhiều lắm thì phải tính chính xác, có kể đầy đủ các phương trình và thiết lập các phương trình liên hệ giữa các ion thông qua phương trình trung hòa điện tổ hợp với các phương trình định luật bảo toàn nồng độ ban đầu và định luật tác dụng khối lượng hoặc tính gần đúng liên tục khi cần thiết.

Chẳng hạn acid đa chức H_2A hòa tan trong nước. Dung dịch này có các cân bằng sau:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \quad K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \qquad \text{(i)}$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \qquad \text{(ii)}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w \qquad \text{(iii)}$$

Để tính $[H^+]$ cần thiết lập các phương trình liên hệgi ữa các dạng nồng độ trong dung d ịch. Ta có 5 ẩn số: $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$ và $[H_2A]$. Cần 5 phương trình.

1. Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho các cân bằng (i), (ii), (iii) ta có các phương trình sau:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \qquad \text{(iv)}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \qquad \text{(v)}$$

$$[H^+]\,[OH^-] = K_w \qquad \text{(vi)}$$

2. Áp dụng phương trình bảo toàn nồng độ ban đầu:

$$C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \qquad \text{(vii)}$$

3. Áp dụng phương trình trung hòa điện:

$$[H^+] - [OH^-] - [HA^-] - [A^{2-}] = 0 \qquad \text{(viii)}$$

Từ 5 phương trình trên với năm ẩn số ($[H^+]$, $[OH^-]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$, $[H_2A]$) có thể đưa ra một phương trình có một ẩn số h bậc 4.

Trong thực tế, có thể lập các phương trình gần đúng cho từng trường hợp cụ thể:

Trong dung dịch acid nên có thể bỏ qua ion OH^-. Mặt khác, nếu tỷ số K_1/K_2khá l ớn ($>10^3$), nồng độ$[H^+]$ tạo ra chủy ếu do bước phân ly thứ nhất, có thểb ỏqua ion $[A^{2-}]$ bên cạnh $[HA^-]$, cho nên:

$C_a = [H_2A] + [HA^-]$

$[H^+] = [HA^-]$

Thay các giá trịnày vào bi ểu thức K_1, ta có:

$$\frac{h^2}{C_a - h} = K_1 \text{ hay } h^2 + K_1 h - K_1 C_a = 0 \qquad (4.18)$$

Đây cũng là phương trình tính h cho trường hợp acid yếu.

Nếu $C_a >> h$ ta lại có phương trình tính h đơn giản $h = \sqrt{K_1 C_a}$.

4.3.10. Cân bằng trong các dung dịch đa base

Thường gặp là các muối của trung tính acid đa chức như Na_2CO_3, Na_3PO_4,… Trong nước các muối này phân ly hoàn toàn tạo ra các anion. Đó là các base đa chức, chúng kết hợp với các proton hình thành các cặp acid –base liên h ợp.

Chẳng hạn, đối với dung dịch đa base A^{n-} l ấy dưới dạng Na_nA, ta có các quá trình:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$

$$A^{n-} + H^+ \rightleftharpoons HA^{(n-1)-} \qquad K_n^{-1}$$

$$HA^{(n-1)-} + H^+ \rightleftharpoons H_2A^{(n-2)-} \qquad K_{n-1}^{-1}$$

$$H_{n-1}A^- + H^+ \rightleftharpoons H_nA \qquad K_1^{-1}$$

Trong đa số các trường hợp đối với các đa acid $K_1 >> K_2 >> \ldots >> K_n$ do đó $K_n^{-1} >> K_{n-1}^{-1} >> \ldots. >> K_1^{-1}$. Mặt khác, nồng độ proton do nước phân ly ra để kết hợp với các đa base là không lớn, vì vậy trong trường hợp chung có thể coi quá trình kết hợp proton ở trường hợp đầu tiên là chủ yếu và trong dung dịch có cân bằng:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w \qquad (i)$$

$$A^{n-} + H_2O \rightleftharpoons HA^{(n-1)-} + OH^- \qquad K_w K_n^{-1} \qquad (ii)$$

Như vậy, hai quá trình (i) và (ii) phân ly cho OH^- quy ết định môi trường của dung dịch. Nếu $K_w << K_w K_n^{-1}$ hay $K_n^{-1} > 1$ thì quá trình (ii) là chủ yếu và được sử dụng để tính pH của dung dịch. Trong các trường hợp khi các hằng số phân ly từng nấc của các đa acid không khác nhau nhiều thì việc tính toán cân bằng trong dung dịch đa base tương ứng cũng được tiến hành dựa trên phương trình tổng quát tổ hợp từ các phương trình trung hòa điện, bảo toàn nồng độ và định luật tác dụng khối lượng giống như trường hợp các đa acid mà ta đã xét trên.

Ví dụ 4.18

Tính pH của dung dịch Na_2CO_3 0,1 M.

Giải

$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$

$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \quad K_2^{-1} = (10^{-10,33})^{-1}$ (i)

$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \quad K_1^{-1} = (10^{-6,35})^{-1}$ (ii)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w$ (iii)

$K_2^{-1} >> K_1^{-1}$ nên ta tính theo quá trình ch ủy ếu là:

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad K_w K_2^{-1}$

NĐ ban đầu 0,1 0 0

NĐ cân bằng 0,1- x x x

Kết quả tính cho x = $[OH^-] = 10^{-2,34}$ M; $[H^+] = 10^{-11,66}$ M; pH = 11,66.

Áp dụng: Hãy thiết lập phương trình tổng quát để tính n ồng độ cân bằng các ion trong dung dịch chứa hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 v ới các nồng độ tương ứng C_1 và C_2 mol/l.

Đs:

$$h - \frac{K_w}{h} + C_1 + C_2 \frac{2h^2 + K_1 h}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2} = 0$$

4.3.11. Cân bằng trong các dung dịch muối acid

Ở đây muối được hình thành do kết quả trung hòa một phần các đa acid bằng base mạnh hoặc trung hòa một phần đa base bằng acid mạnh. Do acid chỉ bị trung hòa một phần nên sản phẩm hình thành vẫn còn tính acid. Mặt khác, khi bị trung hòa thì acid lại chuyển thành dạng base liên hợp với nó. Vì vậy, các muối acid vừa có tính acid vừa có tính base (thường nói là chúng có tính lưỡng tính).

Các muối acid của acid đa chức như: $NaHCO_3$, NaH_2PO_4, KH_2PO_4, NaHS,... và các acid amin.

Chẳng hạn, trong dung dịch muối NaHA (của acid 2 chức H_2A) hòa tan và phân ly hoàn toàn trong nước. Có 4 quá trình trong dung dịch:

$NaHA \rightarrow Na^+ + HA^-$ (i)

$HA^- + H^+ \rightleftharpoons H_2A$ K_1^{-1} (ii)

$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$ K_2 (iii)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_w (iv)

Trong đa số các trường hợp, các quá trình này là những quá trình yếu, bởi vì như đã biết sự phân ly của nước là rất yếu, sự phân ly của đa acid ở nấc thứ hai và các nấc về sau thường cũng yếu. Trong khi đó sự phân ly của các đa acid ở nấc đầu là tương đối mạnh hơn, do đó quá trình kết hợp proton ở giai đoạn tương ứng lại cũng không lớn. Do đặc điểm như vậy, nên trong đa số trường hợp, các muối acid có phản ứng acid hoặc base yếu (pH trong khoảng 3 – 11). Tùy theo mối quan hệ của các cân bằng (ii), (iii) và (iv) mà sẽ quyết định đến môi trường của dung dịch.

Việc tính toán cân bằng trong dung dịch muối acid trong trường hợp tổng quát cũng dựa vào việc tổ hợp các định luật tác dụng khối lượng, bảo toàn nồng độ, bảo toàn điện tích.

Từ ba phương trình (ii), (iii) và (iv), áp dụng điều kiện proton cho các cân bằng ta có:

$h = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A]$ (v)

Thay hằng số K_1 và K_2 của acid H_2A vào (v) ta có:

$$h = \frac{K_2[HA^-]}{h} + \frac{K_w}{h} - \frac{h[HA^-]}{K_1} \quad \text{(vi)}$$

Sau khi tổh ợp cần thiết ta rút ra:

$$h = [H^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_2[HA^-]}{1 + K_1^{-1}[HA^-]}} \quad (4.19)$$

Nếu nồng độ của muối NaHA (C_m) lớn, nồng độ $[HA^-]$ trong dung dịch lớn hơn nhiều so với $[A^{2-}]$ và $[H_2A]$. Ta chấp nhận $[HA^-] \approx C_m$, khi ấy phương trình (4.19) trởthành:

$$h = \sqrt{\frac{K_1K_2C_m + K_1K_w}{K_1 + C_m}} \quad (4.19a)$$

Nếu cần phải tính chính xác hơn thì ta tính lại nồng độHA^- d ựa vào biểu thức:

$$[HA^-] = C_m \frac{K_1h}{h^2 + K_1h + K_1K_2}$$

Trong đó h được tính từ biểu thức (4.19a).

Đưa giá trị $[HA^-]$ vừa tính được vào biểu thức (4.19) sẽ tính được h chính xác hơn.

Tuy nhiên, trong đa số các trường hợp có thể tính toán gần đúng dựa vào việc phân tích mối quan hệ giữa các cân bằng.

(1) Nếu cân bằng cho proton của ion HA^- chi ếm ưu thế so v ới cân bằng cho proton của nước, nghĩa là $K_w << K_2C_m$ và $K_1 << C_m$, phương trình (4.19a) sẽ là:

$$h = \sqrt{K_1 K_2} \qquad (4.19b)$$

(2) Nếu cân bằng cho proton của nước chiếm ưu thế so với cân bằng phân ly của ion HA^-. Điều này xảy ra khi bước phân ly thứ 2 c ủa acid là vô cùng yếu và nồng độ mu ối là rất bé. Điều kiện gần đúng ở đây là $K_W >> K_2C_m$.

Trong dung dịch có các quá trình:

$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$ $\quad K_w K_1^{-1}$ (vii)

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w$ (viii)

Và nếu $K_w << K_w K_1^{-1} C_m$ hay $K_1 << C_m$ thì cân bằng (vii) là chủy ếu và có thể dùng để tính toán n ồng độ c ủa các cấu tử còn l ại và phương trình (4.19a) sẽ là:

$$h = \sqrt{\frac{K_w K_1}{C_m}} \qquad (4.19c)$$

Ví dụ 4.19

Tính pH của dung dịch $NaHCO_3$ 0,10 M.

Giải

Hãy xem xét điều kiện để sử d ụng công thức tính:

Hằng số K_1 và C_m: $K_1 = 4{,}45.10^{-7} << 0{,}10$

Tích số $K_2.C_m = 4{,}7.10^{-11}.0{,}10 >> 10^{-14}$

Vì vậy, tính h theo công thức (4.19b):

$h = \sqrt{4{,}45.10^{-7}.4{,}7.10^{-11}} = 4{,}6.10^{-99} \rightarrow$ pH = 8,34

Áp dụng: Tính n ồng độ cân b ằng các cấu tử và pH c ủa dung dịch $NaHCO_3$ 2.10^{-2} M. ĐS: Nồng độ mol c ủa $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] = 2.10^{-4}$ M; $[HCO_3^-] = 1{,}96.10^{-2}$ M; pH = 8,34.

Ví dụ 4.20

Tính pH của dung dịch Na_2HPO_4 $1{,}0.10^{-3}$ M.

Giải

Hằng số phân ly K_2 và K_3 của H_3PO_4 đều có HPO_4^{2-}. Trị số của chúng là $K_2 = 6{,}34.10^{-8}$ và $K_3 = 4{,}2.10^{-3}$

Hằng số $K_2 << C_m \rightarrow K_2 + C_m \approx C_m$

Tích $K_3.C_m = 4{,}2.10^{-16} < K_w$

Như vậy, cần dùng công thức (4.19c) với mẫu số được giản ước:

$$h = \sqrt{\frac{6{,}34.10^{-8}(4{,}2.10^{-3}.1{,}0.10^{-3} + 10^{-14})}{1{,}0.10^{-3}}}$$

$$h = 8{,}1.10^{-10} \rightarrow pH = 9{,}09$$

Nếu dùng công thức (4.19b) thì $h = 1{,}6.10^{-10}$

Áp dụng: Tính nồng độ cân bằng các cấu tử và pH của dung dịch $NaHCO_3$ 2.10^{-2} M

Đs: $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] = 2.10^{-4}$ M; $[HCO_3^-] = 1{,}96.10^{-2}$ M; pH = 8,34.

Ví dụ 4.21

Tính pH của dung dịch NaH_2PO_4 $1{,}0.10^{-2}$ M.

Giải

Acid phosphoric có $K_1 = 7{,}11.10^{-3}$ và $K_2 = 6{,}34.10^{-8}$

Trong trường hợp này $K_1 \approx C_m$

$K_2 C_m = 6{,}38.10^{-10} >> K_w \rightarrow$ có thể ước tính cân bằng của nước:

$$h = \sqrt{\frac{6{,}34.10^{-8}.7{,}11.10^{-3}.1{,}0.10^{-2}}{7{,}11.10^{-3} + 1.10^{-2}}} = 1{,}6.10^{-5} \rightarrow pH = 4{,}8$$

4.3.12. Dung dịch đệm

Khi thêm 1 ml dung dịch acid hydrochloric 0,1 M vào 1 lít nước thì pH sẽ thay đổi từ 7 – 4, nghĩa là 3 đơn vị, còn khi thêm cùng một lượng acid này vào 1 lít hỗn hợp chứa acid acetic (HAc) 0,1M và natriacetat 0,1M (pH = 4,74) thì pH của dung dịch hầu như không thay đổi. Thực tế, khi thêm HCl vào hỗn hợp trên thì H^+ do HCl phân ly ra sẽ tác dụng hoàn toàn với ion CH_3COO^- để chuyển thành một lượng tương đương acid acetic:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^- \quad K = 1{,}8.10^{-5}$$

NĐ ban đầu 0,1 0,1

NĐ cân bằng $0,1+10^{-4}$ h $0,1-10^{-4}$

$$h = K \times \frac{[HAc^-]}{[Ac^-]} = 1,8.10^{-5} \times \frac{0,1+10^{-4}}{0,1-10^{-4}} \approx 1,8.10^{-5}$$

$\rightarrow$pH = 4,74

Cũng vậy, tương tự khi thêm 1ml dung dịch NaOH 0,1M vào 1 lít nước thì pH tăng từ 7 đến 10, nghĩa là 3 đơn vị, còn khi thêm cùng một lượng acid này vào 1 lít hỗn hợp chứa acid acetic (HAc) 0,1 M và natriacetat 0,1 M thì pH của dung dịch hầu như không thay đổi.

Ta nói rằng hỗn hợp acid acetic và natriacetat có tác dụng ***đệm***, nghĩa là có khả năng duy trì giá trị pH ban đầu không đổi dưới tác dụng của các tác nhân làm thay đổi môi trường pH từ bên ngoài.

Vậy: *Dung dịch đệm là dung dịch có khả năng giữ cho pH của dung dịch thay đổi không đáng kể khi thêm một lượng nhỏ acid hay base mạnh.*

Thành phần của dung dịch đệm thường là hỗn hợp của acid yếu và base liên hợp với nó. Các hỗn hợp đệm thường dùng là hỗn hợp acetate (CH_3COOH + CH_3COO^-), hỗn hợp amonia (NH_4^+ + NH_3), hỗn hợp carbonate (CO_3^{2-}+ HCO_3^-), hỗn hợp phosphate ($H_2PO_4^-$+ HPO_4^{2-}),… Các muối acid cũng thường được dùng để điều chế dung dịch đệm, nhất là các muối acid của các đa acid hữu cơ, ví dụ các acid tartaric, phtalic, citric,…

Tác dụng đệm của các hệ nói trên được giải thích bởi sự có mặt đồng thời trong dung dịch hai dạng acid yếu và base yếu. Khi thêm một lượng acid mạnh vào dung dịch đệm thì nó sẽ tác dụng hết với lượng base có mặt trong dung dịch để chuyển thành một lượng tương đương acid yếu, mà sự phân ly của acid này bị hạn chế nhiều bởi sự có mặt của base yếu liên hợp vẫn còn dư trong dung dịch. Cũng tương tự như vậy, khi thêm một lượng base mạnh vào dung dịch đệm thì nó sẽ chuyển thành một lượng tương đương base yếu do đã tác dụng với acid yếu có mặt trong dung dịch với lượng dư, mà sự phân ly của acid này bị hạn chế nhiều bởi sự có mặt của base yếu liên hợp vẫn còn dư trong dung dịch.

❖ **Cơ chế hoạt động của dung dịch đệm như sau:**

Xét dung dịch đệm chứa một cặp acid-base liên hợp HA/A^-.

Cân bằng phân ly trong dung dịch:

$$HA\ (aq) + H_2O \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Viết gọn:

$$HA\ (aq) \rightleftharpoons A^-(aq) + H^+(aq) \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\rightarrow [H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Khi thêm OH^- vào:

$$OH^-(aq) + HA\ (aq) \rightarrow A^-(aq) + H_2O\ (l)$$

Nồng độ HA bị giảm và A^- tăng lên bằng nồng độ $[OH^-]$ thêm vào, do đó tỉ lệ $[HA]/[A^-]$ giảm. Tuy nhiên, sự giảm không đáng kể do nồng độ $[OH^-]$ rất bé so với nồng độ của [HA] và $[A^-]$ ban đầu. Do đó, $[H^+]$ thay đổi rất ít và pH thay đổi không đáng kể.

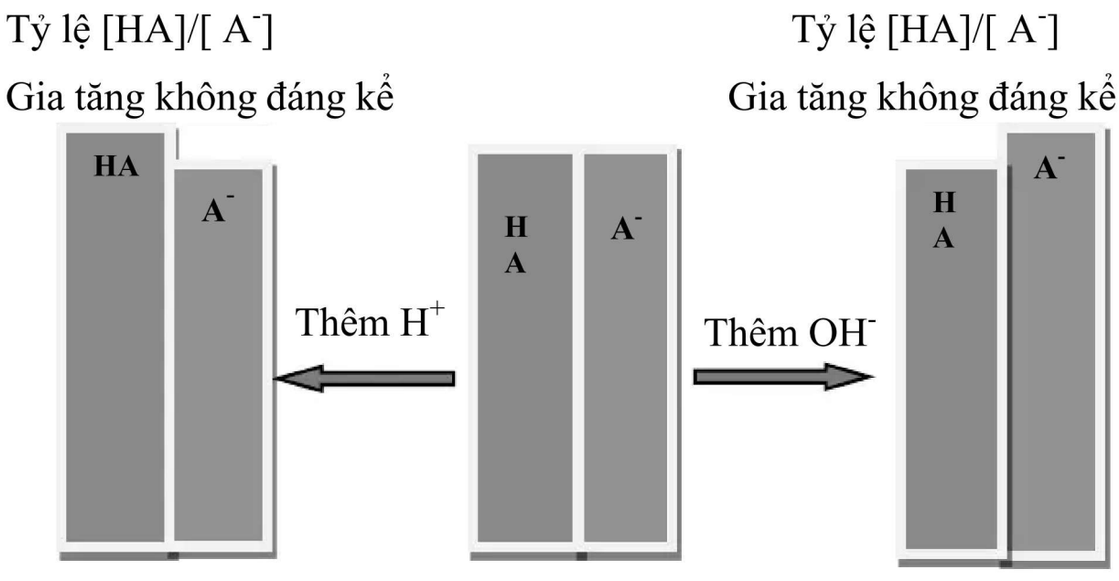
Tương tự, khi thêm $[H^+]$

$$H^+(aq) + A^-(aq) \rightleftharpoons HA\ (aq)$$

Nồng độ [HA] tăng và $[A^-]$ giảm một lượng bằng nồng độ $[H^+]$ thêm vào. Tuy nhiên sự thay đổi không đáng kể do nồng độ $[H^+]$ rất nhỏ so với nồng độ [HA] và $[A^-]$ ban đầu. Chính vì vậy, tỷ lệ $[HA]/[A^-]$ tăng rất ít, nên pH thay đổi không đáng kể.

Tóm lại, cơ chế hoạt động của dung dịch đệm là giữ cho pH của dung dịch thay đổi ít khi thêm lượng nhỏ acid mạnh hoặc base mạnh (Hình 4.1).

$$HA\ (aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$$



Hình 4.1: Cơ chế hoạt động của dung dịch đệm

4.3.12.1. ***Tính pH của dung dịch đệm – phương trình Henderson –*** *Hasselbalch*

Xét dung dịch đệm gồm acid yếu HA (nồng độ mol C_a) và base liên hợp A^- (nồng độ mol C_b), dung dịch có tính acid, trung tính hay base phụ thuộc vào sự cạnh tranh của hai cân bằng (i) và (ii).

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad \text{(i)}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \qquad \text{(ii)}$$

Nếu cân bằng (i) hướng sang phải nhiều hơn cân bằng (ii) thì dung dịch có tính acid, nếu cân bằng (ii) thủy phân mạnh hơn thì dung dịch có tính base.

Từ phương trình hằng sốcân b ằng (i) ta có:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \qquad (4.20)$$

Từ cân bằng (i) va (ii) cho thấy, nồng độ của HA trong dung dịch bị giảm một lượng bằng lượng H^+ tạo thành và cũng tăng lên một lượng bằng lượng OH^- tạo ra.

$$[HA] = C_a - [H_3O^+] + [OH^-] \qquad (4.21)$$

Tương tự ta cũng có:

$$[A^-] = C_b + [H_3O^+] - [OH^-] \qquad (4.22)$$

Vì mối quan hệ nghịch đảo của $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$ nên có thể loại bỏ $[H_3O^+]$ hoặc $[OH^-]$ trong phương trình (4.21) và (4.22). Hơn nữa, sự khác biệt về nồng độ của hai ion $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$ thường nhỏ hơn rất nhiều so với nồng độ của acid và base liên hợp, nên một cách gần đúng trong phương trình (4.21) và (4.22) có thể lấy nồng độ lúc cân bằng gần bằng nồng độ ban đầu, tức là $[HA] \approx C_a$ và $[A^-] \approx C_b$ (vì HA là acid yếu đồng thời có mặt A^- nên s ự điện ly HA là không lớn). Thay [HA] và $[A^-]$ vào (4.16) ta có:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \qquad (4.23)$$

Lấy -logarit hóa hai vế phương trình ta được:

$$pH = pK_a - \log\frac{C_a}{C_b} \qquad (4.24)$$

Phương trình (4.24) được gọi là phương trình Henderson – Hasselbalch.

Từ công thức này ta thấy ***khi pha loãng dung dịch đệm***, cả C_a và C_b đều thay đổi cùng tỷ lệ như nhau và tức là tỉ số $\frac{C_a}{C_b}$ không thay đổi. Do đó, pH của dung dịch đệm hầu như không thay đổi khi pha loãng.

Ví dụ 4.22

a. Tính pH củadung d ịch chứa NH_3 0,200M và NH_4Cl 0,300M.

b. Tính sự thay đổi pH khi thêm 100 ml dung dịch (i) NaOH 0,0500 M và (ii) HCl 0,0500 M vào 400 ml dung dịch được mô tả ởcâu a.

Giải

a. Xem xét các cân bằng:

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = 5{,}70.10^{-10}$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00.10^{-14}}{5{,}70.10^{-10}} = 1{,}75.10^{-5}$

Vì hằng số cân bằng K_a quá bé nên ta có:

$[NH_4^+] = C_{NH_4Cl} - [H_3O^+] + [OH^-] \approx C_{NH_4Cl} + [OH^-]$

$[NH_3] = C_{NH_3} + [H_3O^+] - [OH^-] \approx C_{NH_3} - [OH^-]$

Giả sử nồng độ $[OH^-]$ nhỏ hơn nhiều so với C_{NH_3} và C_{NH_4Cl} nên:

$[NH_4^+] \approx C_{NH_4Cl} = 0{,}300$

$[NH_3] \approx [OH^-] = 0{,}200$

Thay thế vào phương trình hằng số cân bằng đối với NH_4^+ ta được mối quan hệ tương tự như phương trình (4.23).

$$[H^+] = K_a \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{5{,}70\times10^{-10}\times C_{NH_4^+}}{C_{NH_3}} = \frac{5{,}70\times10^{-10}\times0{,}300}{0{,}200} = 8{,}55\times10^{-10}$$

Đểki ểm tra lại điều giả sử, ta tính nồng độ $[OH^-]$:

$[OH^-] = \frac{1{,}00.10^{-14}}{8{,}55\times10^{-10}} = 1{,}17.10^{-5}$ nhỏ hơn nhiều so với C_{NH_3} và C_{NH_4Cl}, phù hợp với giả sử, vì vậy pH của dung dịch là:

$pH = -\log 8{,}55.10^{-10} = 9{,}07$

b.

(i) Khi thêm NaOH vào dung dịch chứa NH_3 và NH_4Cl, một phần NH_4^+ đã chuyển thành NH_3: $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$, vì vậy:

$$C_{NH_3} = \frac{400\times0{,}200 + 100\times0{,}0500}{500} = \frac{85{,}0}{500} = 0{,}170\ M$$

$$C_{NH_4Cl} = \frac{400\times0,300-100\times0,0500}{500} = \frac{115}{500} = 0,230\ M$$

Áp dụng phương trình (4.24) ta có:

$$pH = 9,24 - \log\frac{0,230}{0,170} = 9,11$$

và sự thay đổi pH là: ΔpH = 9,11 –9,07 = 0,04

(ii) Khi thêm HCl vào dung dịch chứa NH_3 và NH_4Cl, một phần NH_3 đã chuyển thành NH_4^+: $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$, vì vậy:

$$C_{NH_3} = \frac{400\times0,200-100\times0,0500}{500} = \frac{75,0}{500} = 0,15\ M$$

$$C_{NH_4Cl} = \frac{400\times0,300+100\times0,0500}{500} = \frac{125}{500} = 0,25\ M$$

Áp dụng phương trình (4.24) ta có:

$$pH = 9,24 - \log\frac{0,250}{0,150} = 9,02$$

và sự thay đổi pH là: ΔpH = 9,02 –9,07 = - 0,05

Ví dụ 4.23

Tính pH của dung dịch được điều chế bằng cách trộn lẫn 0,01000 mol HA mạnh trung bình (pK_a = 2,000) với 0,0100 mol A^- vào nước cất và định mức tới vạch 1,0 lít.

Giải

Theo phương trình Henderson-Hasselbalch

$$pH \approx pK_a = 2,00$$

Xét cân bằng: $HA\ (aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$

$$(0,0100 - x) \quad x \quad (0,0100 + x)$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(0,0100+x)}{(0.0100-x)} = 10^{-2,00}$$

$$\rightarrow x = 0,000414\ M \rightarrow pH = -\log[H^+] = 2,38$$

Như vậy pH của dung dịch là 2,38 chứ không phải là 2,00 (tính theo phương trình).

Sau khi trộn lẫn, nồng độ của [HA] và $[A^-]$ thay đổi:

[HA]= 0,0100 - 0,00414 = 0,00586 M

[A^-]= 0,0100 + 0,00414 = 0,0141 M

Ví dụ 4.24

Tính thể tích NaOH 0,500 M cần thêm vào 10,0g trishydrochloride (p K_a = 8,07) để điều chế được 250 ml dung dịch đệm pH = 7,60.

Giải

Số mol trishydrochloride là: 10,0/157,596 = 0,0635 mol

$$BH^+ + OH^- \rightarrow B$$

Số mol ban đầu	0,0635	x	-
Số mol cân bằng	0,0635 - x	-	x

Áp dụng phương trình Henderson-Hasselbalch:

$$pH = 7,60 = 8,07 + \log\frac{x}{0,0635-x}$$

x = 0,0160 mol

V_{NaOH}= 32,0 ml.

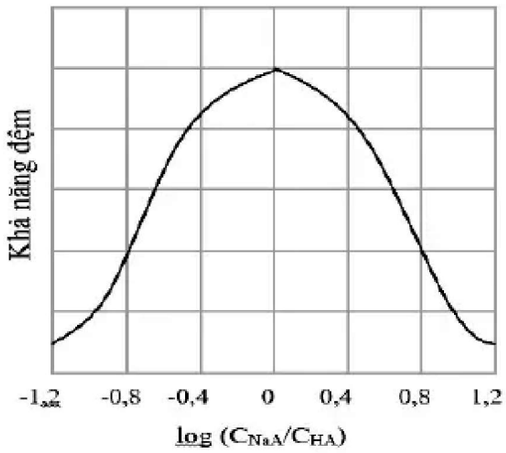
Phương trình Henderson-Hasselbalch luôn đúng vì nồng độ [HA] và [A^-] trong phương trình là nồng độ cân bằng. Tuy nhiên, sẽ là không thích hợp nếu lấy [HA] = C_a và [A^-] = C_b là các nồng độ ban đầu, trong trường hợp HA là acid mạnh trung bình, sự phân ly của HA là đáng kể.

4.3.12.3. ***Đệm năng***

Để đặc trưng tác dụng đệm của dung dịch, Van Slyke đã đưa ra khái niệm **đệm năng β**, nó là số **mol** base mạnh (hoặc acid m ạnh) phải cho vào 1 lít dung dịch để làm tăng (hoặc giảm) pH 1 đơn vị.

$$\beta = \frac{db}{dpH} = -\frac{da}{dpH} \qquad (4.25)$$

Trong đó: β là đệm năng; db là số mol base mạnh; da là số mol acid mạnh; dpH là độ tăng hoặc giảm pH ứng với số mol base mạnh hoặc acid mạnh đã thêm vào, dấu âm chỉ ra rằng pH giảm khi thêm acid vào. Hình 4.2 thể hiện sự phụ thuộc của đệm năng theo logarit ([A^-]/[HA]).



Hình 4.2: Sự phụ thuộc của đệm năng theo logarit ([A^-]/[HA])

Dĩ nhiên khi β càng lớn thì dung dịch đệm có khả năng đệm c àng cao. Giá trị đệm năng phụ thuộc vào **nồng độ các acid và base** liên hợp dùng để điều chế dung dịch đệm và phụ thuộc vào **quan hệ nồng độ** giữa chúng. Tính toán cho thấy, đối với dung dịch đệm gồm đơn acid yếu và base liên hợp với nó thì đệm năng sẽ có giá trị cực đại khi nồng độ của acid yếu và base liên hợp với nó bằng nhau tức $C_a = C_b$ (Hình 4.2). Khi đó, pH = pK_a.

Do đó, trong thực nghiệm người ta thường pha dung dịch đệm có nồng độ acid và base bằng nhau và chọn dung dịch đệm có pK_a gần bằng giá trị pH cần đệm.

4.3.12.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới giá trị pH của dung dịch đệm

Phương trình Henderson-Hasselbalch cho phép tính toán pH của dung dịch đệm với nồng độ dạng acid và base cân bằng và đã tính tới sự ảnh hưởng của hệ số hoạt độ. Tuy nhiên, lý do lớn nhất mà pH của dung dịch đệm được tính theo phương trình Henderson-Hasselbalch và pH thực tế đo được có sự khác nhau trong nhiều trường hợp là do chúng ta luôn xem cường độ ion μ = 0, hệ số hoạt độ là 1.

Do đó, nếu biết được cường độ ion và giá trị pK_a tương ứng, áp dụng phương trình Henderson-Hasselbalch, kết quả pH tính toán sẽ phù hợp hơn với thực tế.

Sự ảnh hưởng cường độ ion lên giá trị pH của dung dịch đáng kể khi cường độ ion lớn. Ví dụ, dung dịch đệm dự trữ phosphate 0,5 M có pH = 6,60; khi pha loãng 10 lần để đạt nồng độ 0,05 M, pH tăng lên đáng kể là 6,90.

Ngoài ra, pK_a phụ thuộc vào nhiệt độ, giá trị pK_a cho trong bảng được tính tại 25^0C. Đây cũng là nguyên nhân làm sai lệch pH tính toán với pH thực tế. Ví dụ, dung dịch đệm tris có pH =8,07 tại 25 ^{o}C; pH= 8,7 tại 4^{o}C và đạt giá trị 7,7 tại 37^{o}C.

*4.3.12.4. Pha **dung dịch đệm***

Trên thực tế, muốn pha chế một dung dịch đệm với giá trị pH nhất định, chúng ta không tính toán nồng độ dạng acid và dạng base liên hợp rồi trộn lẫnmà điều chế dung dịch đệm được tiến hành với các bước như trong ví dụ dưới đây.

Điều chế 1,00 lít dung dịch đệm trishydrochoride (NH2C(CH2OH)3.HCl; 157,596 g/mol) với pH 7,60.

- Cân một lượng trishydrochoride để được 0,100 mol, hòa tan vào cốc đã chứa sẵn khoảng 800 ml nước cất.
- Nhúng điện cực pH vào dung dịch để kiểm soát pH
- Thêm dung dịch NaOH 1 M vào cho tới khi pH của dung dịch là 7,60.
- Chuyển dung dịch trong cốc vào bình định mức 1 lít, lưu ý tráng cốc vài lần bằng nước cất.
- Thêm nước cất tới vạch và lắc đều.

4.4. CÂN BẰNG TẠO PHỨC CHẤT

4.4.1. Định nghĩa

Phức chất là những hợp chất được cấu tạo từ sự kết hợp giữa kim loại M với các phối tử (ligand) L. Đó là các ion hoặc phân tửcó kh ả năng tạo liên kết phối trí (liên kết cho nhận) với kim loại M.

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

Có nhiều cách phân loại phức chất.

Dựa vào sốnguyên t ửM trong ph ức chất, ta phân ra:

- Phức đơn nhân: gồm 1 ion kim loại trung tâm (M); $Ag(NH_3)_2$; HgI_4^{2-};…; ML_n.

- Phức đa nhân: nhiều ion kim loại liên kết với nhau và liên kết với phối tửL: M_mL_n.

Dựa vào phối tửL có th ểphân ra:

- Phức thuần nhất (phức đơn càng): một loại phối tửL: ML_n.

- Phức hỗn hợp (phức đa càng): kim loại liên kết với nhiều phối tử:

$$M + pX + qY \rightleftharpoons MX_pY_q$$

Trong thực tế thường gặp phức hỗn hợp, nhất là quá trình tạo phức thực hiện trong dung dịch có nồng độ H^+ hoặc OH^- cao (phức proton hóa, phức hydroxyl MOH_xL_y,…). Tuy nhiên, trong giáo trình này, trọng tâm nghiên cứu là cân bằng phức đơn nhân ML_n.

4.4.2. Hằng số cân bằng tạo phức

Phức chất trong dung dịch cũng phân ly như các muối đơn giản, có phức chất phân ly hoàn toàn, có phức chất phân ly không hoàn toàn, nghĩa là có phức chất bền và phức chất không bền.

Độ bền của phức rất khác nhau và phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại, của phối tử và môi trường.

Xét phản ứng giữa Zn^{2+} và phối tử NH_3.

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad (4.26)$$

Phản ứng (4.26) được gọi là phản ứng tạo phức, sản phẩm của phản ứng được gọi là phức chất của ion kim loại với phối tử. Hằng số cân bằng của phản ứng được gọi là hằng số tạo thành phức (hoặc hằng số bền) K_f. Ví dụ, phản ứng giữa Zn^{2+} và NH_3 có hằng số cân bằng là:

$$K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = 5{,}5.10^7 \qquad (4.27)$$

Phản ứng ngược của phản ứng (4.26) là phản ứng phân ly của phức và được mô tả bởi hằng số phân ly K_D.

$$K_D = 1/K_f$$

Thực tế, phức $Zn(NH_3)_4^{2+}$ được tạo thành qua 4 bước như sau:

$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+} \qquad K_1 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]} = 10^{2,18}$$

$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+} \qquad K_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn(NH_3)^{2+}][NH_3]} = 10^{1,25}$$

$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+} \qquad K_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} = 10^{2,31}$$

$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad K_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}][NH_3]} = 10^{1,96}$$

Để tránh nhầm lẫn, có thể chia hằng số tạo phức thành hai loại, hằng số tạo thành từng bước (K_i) và hằng số tạo thành tổng hợp (hằng số tạo phức tổng hợp) (β).

Vì thế, có thể biểu diễn các quá trình tạo phức trên qua hằng số tạo thành tổng hợp β như sau:

$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}$ $\beta_1 = K_1$

$Zn^{2+} + 2NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_2^{2+}$ $\beta_2 = K_1K_2$

$Zn^{2+} + 3NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+}$ $\beta_3 = K_1K_2K_3$

$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$ $\beta_4 = K_1K_2K_3K_4$

Hay $\beta_n = \prod_n^i K_i$

β_2 được gọi là hằng số bền tổng cộng của hai phản ứng đầu trong 4 phản ứng trên.

Xét trường hợp tổng quát phản ứng giữa ion kim loại M và phối tửL.

Phản ứng tạo phức theo từng bước giữa ion kim loại M và phối tử L được viết như sau:

$M + L \rightleftharpoons ML$ $K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$

$ML + L \rightleftharpoons ML_2$ $K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$

$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ $K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

Phản ứng tạo phức tổng là:

$M + 2L \rightleftharpoons ML_2$ $\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$

$M + nL \rightleftharpoons ML_n$ $\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$

Từ đây ta có thểvi ết:

$[ML] = K_1[M][L] = \beta_1[M][L]$

$[ML_2] = K_2[L][ML] = K_1K_2[M][L]^2 = \beta_2[M][L]^2$

$[ML_n] = K_n[L][ML_{n-1}] = K_1K_2 \dots K_n[M][L]^n = \beta_n[M][L]^n$

$K_i$là h ằng sốb ền của phức thứi: ML_i,

$\beta_n$là h ằng sốb ền toàn phần của phức ML_n:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = K_1K_2 \dots K_n = \prod_n^i K_i \qquad (4.28)$$

Có thể viết phương trình bảo toàn khối lượng cho ion kim loại M và phối tử L là:

$C_M = [M] + [ML] + \ldots + [ML_n]$

$= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \ldots + \beta_n[M][L]^n$

Hay $C_M = [M] + [M]\sum_1^n \beta_i [L]^i$ (4.29)

$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \ldots + n[ML_n]$

$= [L] + \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \ldots + n\beta_n[M][L]^n$

Hay $C_L = [L] + [M] \sum_1^n i\beta_i[L]^i$ (4.30)

n là số phối trí cực đại.

4.4.3. Phần số mol cho acid – base đa chức

Các acid – base đa chức trong dung dịch nước tồn tại ở các dạng khác nhau. Tùy thuộc vào môi trường pH của dung dịch mà các dạng này chiếm những tỷ lệ xác định trong dung dịch.

Giả sử tính phần số mol các tiểu phân trong dung dịch acid đa chức H_2A.

$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \quad K_1$

$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad K_2$

$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \rightarrow [HA^-] = [H_2A]\frac{K_1}{h}$

$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \rightarrow [A^{2-}] = [HA^-]\frac{K_2}{h} = [H_2A]\frac{K_1K_2}{h^2}$

Phương trình bảo toàn nồng độ đầu:

$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

$C = [H_2A] + [H_2A]\frac{K_1}{h} + [H_2A]\frac{K_1K_2}{h^2}$

Hay $C = [H_2A]\frac{(h^2 + K_1h + K_1K_2)}{h^2}$

Gọi α_i là phần số mol (tỷ lệ mol) của cấu tử trong dung dịch. Vậy ta có:

$$\alpha_{H_2A} = \frac{[H_2A]}{C} = \frac{h^2}{h^2 + hK + K_1K_2}$$

Tính toán tương tự, ta cũng có:

$$\alpha_{HA^-} = \frac{[HA^-]}{C} = \frac{K_1h}{h^2 + hK + K_1K_2}$$

$$\alpha_{A^{2-}} = \frac{[A^{2-}]}{C} = \frac{K_1K_2}{h^2+hK+K_1K_2}$$

Như vậy: $\alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-} + \alpha_{A^{2-}} = 1$

Trường hợp tổng quát đối với acid đa chức H_nA ta có:

$$\alpha_{H_nA} = \alpha_0 = \frac{h^n}{D}; \qquad \alpha_{H_{n-1}A} = \alpha_1 = \frac{K_1h^{n-1}}{D};$$

$$\alpha_{H_{n-j}A} = \alpha_j = \frac{K_1K_2\ldots K_jh^{n-j}}{D}; \qquad \alpha_{A^{n-}} = \alpha_n = \frac{K_1K_2K_3\ldots K_n}{D}$$

$D = h^n + K_1h^{n-1} + K_1K_2h^{n-2} + K_1K_2K_3h^{n-3} + \ldots + K_1K_2K_3\ldots K_n$

Ví dụ 4.25

Tính giá trị α_i các cấu tử trong dung dịch H_3PO_4 0,1M t ại pH = 3.

Giải

$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$

$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$

$D = 10^{-9} + 1{,}1 \times 10^{-2} \times 10^{-6} + 1{,}1 \times 10^{-2} \times 7{,}5.\ 10^{-8} \times 10^{-3} + 1{,}1 \times 10^{-2} \times 7{,}5.10^{-8} \times 4{,}8.10^{-13} = 1{,}2.10^{-8}$

$$\alpha_0 = \frac{(10^{-3})^3}{1{,}2.10^{-8}} = 8{,}3.10^{-2}; \quad \alpha_1 = \frac{1{,}1.10^{-2}(10^{-3})^2}{1{,}2.10^{-8}} = 0{,}92;$$

$$\alpha_2 = \frac{1{,}1.10^{-2} \times 7.5.10^{-8} \times .10^{-3}}{1{,}2.10^{-8}} = 6{,}9.10^{-5}$$

$$\alpha_3 = \frac{1{,}1.10^{-2} \times 7.5.10^{-8} \times 4{,}8.10^{-13}}{1{,}2.10^{-8}} = 3{,}3.10^{-14}$$

4.4.4. Phần số mol của phức thứ i: α_i

Đó là phân số mol c ủa phức thứ ML_i so v ới nồng độ ion kim lo ại ($C_{M^{n+}}$), tương tự ph ần số mol đối với acid, ta cũng có:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_{M^{n+}}} = \frac{\beta_i[M][L]^i}{[M] + [M]\sum_1^n \beta_i [L]^i}$$

$$\alpha_i = \frac{\beta_i[L]^i}{1+\sum_1^n \beta_i [L]^i} = \frac{1}{D} \qquad (4.31)$$

$D = 1 + \sum_1^n \beta_i [L]^i$; D là mẫu số ủa phương trình (4.31).

Trị số α_0 cho kim loại tự do M:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_{M^{n+}}} = \frac{1}{1+\sum_1^n \beta_i [L]^i} \quad (4.32)$$

Như vậy: $\alpha_0 + \alpha_1 + \ldots + \alpha_n = 1$

Đối với phức đơn nhân, giá trị của α_i chỉ phụ thuộc vào nồng độ cân bằng của phối tử L và hằng số tạo phức β_i, không phụ thuộc vào nồng độ $C_{M^{n+}}$ và [M].

Từ phương trình (4.31) cũng cho thấy nếu xác định được nồng độ [L] sẽ tính được α_i và dễ dàng suy ra nồng độ cân bằng của các cấu tử phức ML_i. Trong thực tế, nghiên cứu cân bằng phức thường người ta cho nồng độ phối tử lớn hơn nhiều nồng độ kim loại ($C_L >> C_{M^{n+}}$) để thỏa mãn điều kiện $[L] \approx C_L$. Từ đây, dễ dàng tính α_i. Nếu điều kiện đó không thỏa mãn, các phương trình (4.31), (4.32) sẽ là phương trình bậc cao với [L]. Cần dùng phương pháp lặp để tính α_i.

Ví dụ 4.26

Ion kim loại M^{3+} (nồng độ 10^{-3}M) tạo phức với ion Br^- (dung dịch KBr 0,10M). Tính nồng độ cân bằng và tỷ lệ % mỗi cấu tử biết $\lg\beta_1 = 1,2$; $\lg\beta_2 = 1,8$; $\lg\beta_3 = 2,5$.

Giải

Vì $C_L >> C_M$ ($\approx$100 lần) nên ta dùng phương trình (4.31) và (4.32):

$$1 + \sum_1^3 \beta_i [L]^i = 1 + 10^{1,2}.10^{-1} + 10^{1,8}.10^{-2} + 10^{2,5}.10^{-3} = 3,54$$

$$\alpha_1 = \frac{[MBr]}{C_M} = \frac{10^{1,2}.10^{-1}}{3,54} \approx 0,45$$

$$\alpha_2 = \frac{[MBr_2]}{C_M} = \frac{10^{1,8}.10^{-2}}{3,54} \approx 0,18$$

$$\alpha_3 = \frac{[MBr_3]}{C_M} = \frac{10^{2,5}.10^{-3}}{3,54} \approx 0,09$$

$$\alpha_0 = \frac{[M^{3+}]}{C_M} = \frac{1}{3,54} \approx 0,28$$

Từ α_1 dễ dàng ta tính ra nồng độ M và tỷ lệ % các phức:

$[MBr] = 0,45.10^{-3} = 0,45.10^{-3}$M $\rightarrow$ 45% phức MBr

$[MBr_2] = 0,18.10^{-3} = 0,18.10^{-3}$M $\rightarrow$ 18% phức MBr_2

$[MBr_3] = 0,09.10^{-3} = 0,09.10^{-3}$M $\rightarrow$ 9% phức MBr_3

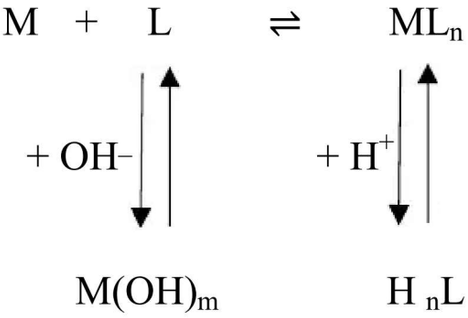
$[M] = 0,28.10^{-3} = 0,28.10^{-3}$M $\rightarrow$ 28% ở dạng ion kim loại tự do.

4.4.5. Hằng số cân bằng biểu kiến

Trong một số trường hợp người ta còn dùng hằng sốcân b ằng biểu kiến (hay hằng sốcân b ằng điều kiện) β_n'. β_n' được dùng để đánh giá cân bằng tạo phức trong điều kiện có tác động của các phản ứng phụ. Các phản ứng phụcó th ểlà:

Ion kim loại M ở pH xác định có thểt ạo phức với ion OH^-: M(OH), $M(OH)_2$,… $M(OH)_m$

Phối tửL có th ểc ộng proton ởpH th ấp tạo ra HL, H_2L, …, H_nL.



Ngoài các ion thường có trong dung dịch nước như H^+, OH^-còn có thểcó các ti ểu phân khác tạo phức với M bên cạnh phản ứng chính tạo ra ML_n.

Trong phân tích hóa học định lượng, người ta quan tâm chính là phản ứng tạo ra ML_n có hoàn toàn hay không, t ỷl ệh ợp thức là bao nhiêu. Vì vậy Schwarzenbach (1957) đã đề xu ất hằng sốcân b ằng biểu kiến β'. A.Ringbom (1963) đã phát triển và vận dụng cho phức đơn nhân.

$$\beta_n' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \qquad (4.33)$$

[M’] và [L’] là nồng độcân b ằng biểu kiến của ion M và phối tửL. Đó là tổng nồng độc ủa M và L không tham gia vào phản ứng tạo phức chất chính ML_n.

Xét phản ứng M tạo phức phụv ới phối tửX:

$M + pX \rightleftharpoons MX_p$ hằng số bền δ_i.

Phối tửL t ạo phức với H^+ hay một cation nào đó:

$L + qY \rightleftharpoons LY_y$ h ằng sốb ền γ_i.

Có thểvi ết tỷl ệ [M]/[M’] và [L]/[L’] như sau:

$$\frac{[M]}{[M']} = \frac{[M]}{[M]+[MX]+[MX_2]+\cdots+[MX_p]}$$

$$= \frac{1}{1+\delta_1[X]+\delta_2[X]^2+\ldots+\delta_p[X]^p}$$

$$= \alpha_{M(X)}$$

Suy ra: $[M'] = \frac{[M]}{\alpha_{M(X)}}$ (4.34)

$$\frac{[L]}{[L']} = \frac{[L]}{[L]+[LY]+[LY_2]+\cdots+[LY_q]}$$

$$= \frac{1}{1+\gamma_1[Y]+\gamma_2[Y]^2+\ldots+\gamma_q[Y]^q}$$

$$= \gamma_{L(Y)}$$

Suy ra: $[L'] = \frac{[L]}{\gamma_{L(Y)}}$ (4.35)

Thay (4.34) và (4.35) vào (4.33) ta có:

$$\beta'_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \times \alpha_{M(X)} \cdot \gamma^n_{L(Y)}$$

$$\beta'_n = \alpha_{M(X)} \cdot \gamma^n_{L(Y)} \beta_n \quad (4.36)$$

Trị số $\alpha_{M(X)}$ và $\alpha_{L(Y)}$ càng bé ($\alpha_{M(X)} < 1$; $\alpha_{L(Y)} < 1$) tức là quá trình tạo phức phụ càng mạnh thì phản ứng tạo phức chính ML_n càng yếu, thể hiện ở hằng số β'_n càng nhỏ. Để phản ứng toàn lượng có thể dùng cho định lượng được thì hằng số biểu kiến – theo một số tác giả - phải đạt tối thiểu 10^8.

Trong trường hợp có nhiều phản ứng tạo phức như trên, phương trình (4.36) có thể thay đổi: cần bổ sung vào mẫu số các số hạng của phản ứng phụ bên cạnh phản ứng tạo phức chính ML_n:

$$\alpha_i = \frac{\beta_i[L]^i}{1+\sum_1^N \beta_i [L]^i + \sum_1^P \delta_j [X]^j + \sum_1^q \gamma_z [X]^z} \quad (4.37)$$

Ví dụ 4.27

Người ta thêm lượng nhỏ $Ni(NO_3)_2$ vào dung dịch KSCN 0,10M có pH bằng 7. Hãy tính tỷ lệ % Niken ở dạng tự do, dạng phức với phối tử SCN^- và OH^- biết rằng hằng số bền của:

$Ni(SCN)_3$: $\lg\beta_1 = 1,2$; $\lg\beta_2 = 1,6$; $\lg\beta_3 = 1,8$

Ni(OH): $\lg\beta_1 = 4,6$

Tỷ lệ đó thay đổi như thế nào khi điều chỉnh pH của dung dịch về 9?

Giải

Theo (4.37) ta có:

Phản ứng tạo phức chính là:

$1 + \sum_1^3 \beta_1[L]^i = 1 + 10^{-1,2}.10^{-1} + 10^{-1,6}.10^{-2} + 10^{-1,8}.10^{-3}$

$= 1 + 1,58 + 0,40 + 0,06 = 3,04$

Phản ứng tạo phức phụ của Ni^{2+} với OH^- ($[OH^-] = 10^{-7}$)

$\delta_1[OH^-] = 10^{4,6}.10^{-7} = 0,004$

Mẫu số của phương trình (4.37) là:

$1 + 1,58 + 0,40 + 0,06 + 0,04 = 3,044$

Vậy:

$\alpha_0 = \frac{1}{3,044} = 0,328$; $\alpha_1 = \frac{1,58}{3,044} = 0,519$; $\alpha_2 = \frac{0,40}{3,044} = 0,131$;

$\alpha_3 = \frac{0,06}{3,044} = 0,020$; $\alpha_4 = \frac{0,004}{3,044} = 0,001$;

$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0,67$

Ở pH bằng 7: ion Ni^{2+} nằm ở dạng phức SCN^- là 67,1%, 32,8% nằm ở dạng tự do và 0,1% ở dạng phức hydroxo.

Ở pH bằng 9 ($[OH^-] = 10^{-5}$):

Mẫu số của phương trình (4.37) là:

$1 + 10^{-1,2}.10^{-1} + 10^{-1,6}.10^{-2} + 10^{-1,8}.10^{-3} + 10^{4,6}.10^{-5}$

$= 1 + 2,04 + 0,40 = 3,44$

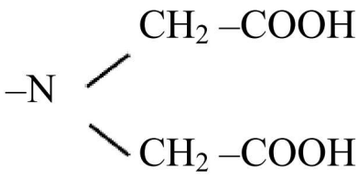
$\alpha_0 = \frac{1}{3,44} = 0,39$; $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \frac{2,04}{3,44} = 0,59$; $\alpha_{Ni(OH)} = \frac{0,40}{3,44} = 0,12$;

Khi tăng pH từ 7 lên 9 phức Ni^{2+} với hydroxo tăng từ 0,1% lên 12% trong khi đó phản ứng tạo phức chính giảm từ 67% xuống còn 59%.

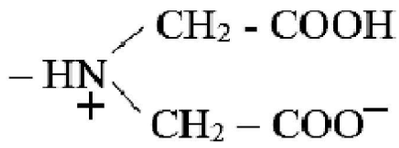
4.4.6. Phức chất của kim loại với EDTA

4.4.6.1. Định nghĩa và cấu tạo của complexon

Trong các phối tử hữu cơ tạo phức vòng càng (chelates) với ion kim loại thì nhóm complexon được ứng dụng rộng rãi nhất trong phân tích hóa học định lượng. "Complexon" là tên gọi chung tất cả các chất hữu cơ có chứa một hoặc nhiều nhóm amino-dicarboxylic:

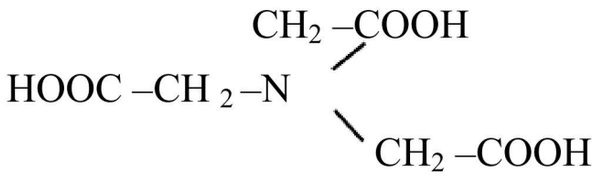


Đó là những acid hữu cơ hoặc là dẫn xuất của các acid hữu cơ aminopolycarboxylic. Trong thực tế, nitơ của nhóm amin có ái lực mạnh với proton, nên toàn bộ nhóm amino - dicarboxylic thường tồn tại ở dạng sau:

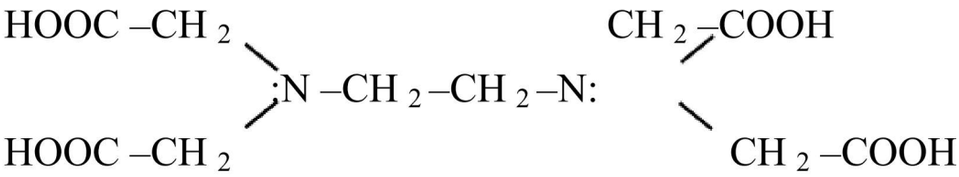


Có 3 complexon quan trọng thường dùng là:

Complexon I: acid nitrolotriacetic (NTA), ký hiệu H_3Y còn gọi là trilon A (191,1 g/mol).

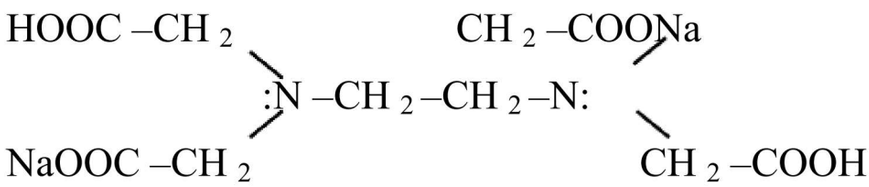


Complexon II: là acid etylendiamintetraacetic (EDTA) ký hiệu là H_6Y^{2+}(292,1 g/mol).



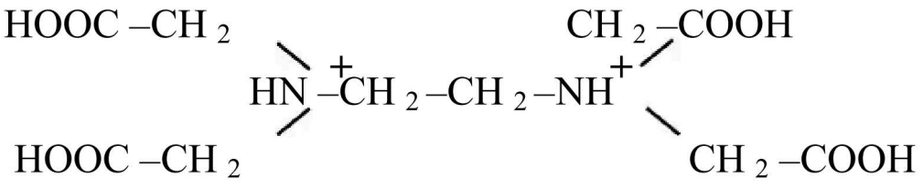
EDTA khó tan trong nước. Để tăng độ tan, người ta thường dùng muối dinatri của acid etylendiamintetraacetic. Muối này thường được gọi là complexon III hay trilon B.

Complexon III (trilon B): là muối dinatri của acid etylendiamintetraacetic ký hiệu là Na_2H_2Y, tên kỹ thu ật là trilon B có khối lượng mol là 336,2 g/mol.



4.4.6.2. Giản đồ phân bố của EDTA – Giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$

EDTA là một acid 6 nấc viết tắc là H_6Y^{2+}. Các nguyên tửhydro có tính acid được đánh dấu là các nguyên tửb ịm ất khi hình thành phức kim loại.



pK_1= 0,0 (COOH) p K_2= 1,5 (COOH) p K_3= 2,00 (COOH)

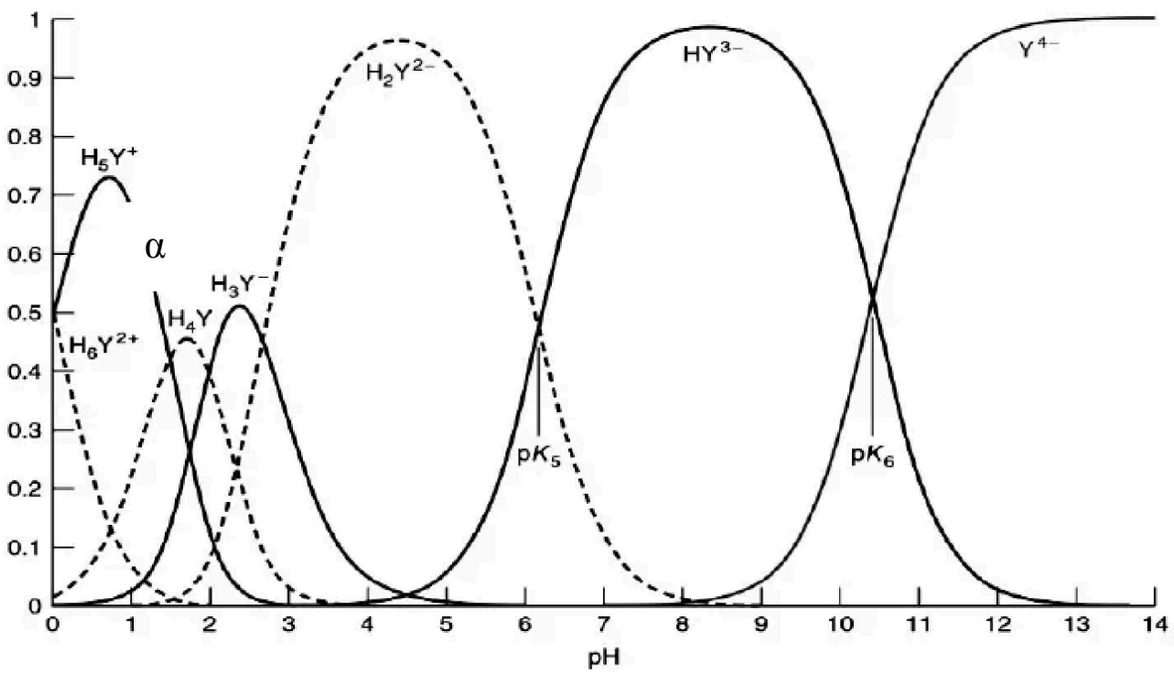
pK_4= 2,69 (COOH) p K_5= 6,13 (NH^+) pK_6= 10,37 (NH^+)

(Các giá trị pK được đo ở 25^0C, lực ion μ = 0,1M, ngoại trừ pK_1, được đo tại lực ion μ= 1M).

Giá trị bốn pK đầu tiên áp dụng cho proton carboxyl, hai proton cuối cùng là đối với proton amoni. Acid trung tính là tetraprotic, với công thức H_4Y.

Các hằng số acid K_a ở nấc đầu lớn và gần bằng nhau nên dung dịch có tính acid mạnh. Còn các K_a của các nấc sau nhỏ nên trong dung dịch thường có pH cao mới tồn tại được các dạng ion hóa cuối.

Bằng cách tính toán tương tự như đã trình bày ở mục 4.4.3, ta cũng xác định được giá trị α_i của các thành phần trong dung dịch EDTA ở các pH khác nhau và xây dựng được giản đồ phân bố các cấu tử theo pH trong dung dịch (Hình 4.3).



Hình 4.3: Giản đồ phân bố của EDTA theo pH

❖ *Phần $\alpha_{Y^{4-}}$ đối với dung dịch EDTA:*

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_T} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]} \quad (4.38)$$

$C_T = [EDTA] = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$

C_T: tổng nồng độ các dạng tồn tại của EDTA trong dung dịch nước.

$\alpha_{Y^{4-}}$: chỉphụthuộc vào pH và hằng sốphân ly của EDTA.

Tính toán tương tự như đã trình bày ở mục 4.4.3. Phần số mol $\alpha_{Y^{4-}}$ của dung dịch EDTA là:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{h^6 + K_1h^5 + K_1K_2h^4 + K_1K_2K_3h^3 + K_1K_2K_3K_4h^2 + K_1K_2K_3K_4K_5h + K_1K_2K_3K_4K_5K_6} \quad (4.39)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{D} \quad (4.40)$$

Trong đó K_1, K_2, K_3, K_4, K_5và K_6 là các hằng số phân ly của H_6Y^{2+} và D là mẫu số của phương trình (4.39).

Giả sử khi pH của dung dịch bằng 2, giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ sẽ tính được là $2{,}6.10^{-14}$. Bảng 4.3 trình bày giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ ởcác pH khác nhau.

Bảng 4.3: Giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ của EDTA ởpH khác nhau tại 25^0C

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	$1{,}4.10^{-18}$	8,0	$4{,}2.10^{-3}$
2,0	$2{,}6.10^{-14}$	9,0	$4{,}1.10^{-2}$
3,0	$2{,}1.10^{-11}$	10	0,30
4,0	$3{,}0.10^{-9}$	11	0,81
5,0	$2{,}9.10^{-7}$	12	0,98
6,0	$1{,}8.10^{-5}$	13	1,00
7,0	$3{,}8.10^{-4}$	14	1,00

*4.4.6.3. **Phản ứng tạo phức của ion kim loại với EDTA***

Xét phản ứng giữa ion kim loại M^{n+} và complexon III. Quá trình tạo phức xảy ra như sau:

$Na_2H_2Y \rightarrow 2Ha^{+} + H_2Y^{2-}$

$M^{2+}(Ca^{2+}) + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^{+}$

$M^{3+}(Al^{3+}) + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^{+}$

$M^{4+}(Th^{4+}) + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY + 2H^{+}$

Tổng quát: $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$

Từ các phản ứng trên ta thấy: Hầu hết trường hợp phản ứng tạo phức xảy ra theo tỷ lệ mol 1:1, điều này rất đặc biệt, khác với phần lớn các phản ứng tạo phức chất khác. Tỷ lệ mol 1:1 cho phép xác định lượng ion kim loại một cách chính xác. Do vậy, trong phương pháp complexon, nồng độ đương lượng thay bằng nồng độ mol.

Các phản ứng trên luôn luôn giải phóng ra H^{+} nên sẽ làm môi trường phản ứng trở nên acid mạnh, ảnh hưởng đến độ bền của complexonate được tạo ra, vì vậy phản ứng giữa complexon III và ion kim loại M^{n+} phụ thuộc vào pH. Do đó cần phải duy trì phản ứng trong môi trường dung dịch đệm.

EDTA ít tan trong nước vì vậy thường dùng dưới dạng muối natri (Na_2H_2Y) gọi là complexon III (hay trilon B) nhưng có khi vẫn quen gọi là EDTA.

❖ ***Độ bền vững của các complexonat – Hằng số tạo thành (K_f)***

Trong trường hợp không bị ảnh hưởng bởi các quá trình khác, phản ứng tạo phức được viết gọn lại:

$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$ $\quad K_f$

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} \qquad (4.41)$$

K_f: hằng số bền (hằng số tạo phức).

Từ trị số K_f trong Bảng 4.4 cho thấy một số ion kim loại bền vững đến mức có thể dùng complexon để hòa tan các kết tủa khó tan như: $BaSO_4$, $PbSO_4$, CaC_2O_4,…

Hằng số tạo phức càng lớn thì phức càng bền vững, do đó có thể xảy ra phản ứng cạnh tranh tạo phức. Ví dụ: thêm Magie complexonate vào dung dịch Ca^{2+} thì:

$Ca^{2+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + Mg^{2+}$

Vì $\lg K_{CaY^{2-}} = 10{,}65 > \lg K_{MgY^{2-}} = 8{,}79$.

Hoặc nếu thêm complexon vào dung dịch chứa Ca^{2+} và Mg^{2+} thì Ca^{2+} sẽ tạo phức trước.

Hằng số bền của các complexonate của các ion kim loại khác nhau, nhiều khi sự khác nhau rất lớn. Điều này cho phép có thể chuẩn độ một số ion kim loại trong cùng một dung dịch bằng phương pháp complexon.

Trong thực tế có nhiều yếu tố tác động đến phản ứng tạo phức complexonate. Vì vậy cần tính hằng số biểu kiến.

❖ ***Ảnh hưởng của pH đến cân bằng tạo phức. Hằng số cân bằng biểu kiến***

Khảo sát cân bằng tạo phức của ion kim loại (M^{n+}) với EDTA, người ta thấy rằng mức độ tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi chuẩn độ cation tạo phức kém bền (ví dụ Ca^{2+}, Mg^{2+},…), yêu cầu môi trường kiềm. Ngược lại, chuẩn độ cation tạo phức bền hơn (Zn^{2+}, Ni^{2+},…) có thể tiến hành trong môi trường acid.

Hằng số tạo thành đối với MY^{n-4} trong phương trình (4.41) với giả thiết toàn bộ EDTA trong dung dịch ở dạng Y^{4-}. Bởi vì EDTA có thể tồn tại ở nhiều dạng khác nhau, khi chuẩn bị dung dịch EDTA chúng ta chỉ biết tổng nồng độ của nó ([EDTA]), chứ không phải là nồng độ của các dạng riêng biệt, như là Y^{4-}.

Bảng 4.4: Hằng số tạo phức của ion kim loại với EDTA

Ion	$\lg K_f$	Ion	$\lg K_f$	Ion	$\lg K_f$
Li^{+}	2,95	V^{2+}	25,9 [a]	Tl^{3+}	35,3
Na^{+}	0,8	Cr^{3+}	23,4 [a]	Bi^{3+}	27,8 [a]
K^{+}	7,88	Mn^{3+}	25,2	Ce^{2+}	15,93
Be^{2+}	9,7	Fe^{3+}	25,1	Pr^{3+}	16,3
Mg^{2+}	8,79	Co^{3+}	41,4	Nd^{3+}	16,51
Ca^{2+}	10,65	Zr^{4+}	29,3	Pm^{3+}	16,9
Sr^{2+}	8,72	Hf^{4+}	29,5	Sm^{3+}	17,06
Ba^{2+}	7,88	VO^{2+}	18,7	Eu^{3+}	17,25
Ra^{2+}	7,4	VO_2^{+}	15,5	Gd^{3+}	17,35
Sc^{3+}	23,1 [a]	Ag^{+}	7,20	Tb^{3+}	17,87
Y^{3+}	18,08	Tl^{+}	6,41	Dy^{3+}	18,3
La^{3+}	15,36	Pd^{2+}	25,6 [a]	Ho^{3+}	18,56

Ion	$\lg K_f$	Ion	$\lg K_f$	Ion	$\lg K_f$
V^{2+}	12,7 [a]	Zn^{2+}	16,5	Er^{3+}	18,89
Cr^{2+}	13,6 [a]	Cd^{2+}	16,5	Tm^{3+}	19,32
Mn^{2+}	13,89	Hg^{2+}	21,5	Yb^{3+}	19,49
Fe^{2+}	14,3	Sn^{2+}	18,3 [b]	Lu^{3+}	19,74
Co^{2+}	16,45	Pb^{2+}	18,0	Th^{4+}	23,2
Ni^{2+}	18,4	Al^{3+}	16,4	U^{4+}	25,7
Cu^{2+}	18,78	Ga^{3+}	21,7		
Ti^{3+}	21,3	In^{3+}	24,9		

Chú ý: hằng số bền là hằng số cân bằng của phản ứng $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$. *Các giá trị trong bảng áp dụng ở* 25^0C *và lực ion 0,1M trừ trường hợp: a.* 20^0C*, lực ion 0,1M b.* 20^0C*, lực ion 1M.*

$$[EDTA] = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^{+}] + [H_4Y] + [H_3Y^{-}] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

Người ta thấy rằng sự phụ thuộc vào pH khi chuẩn độ bằng EDTA thường tiến hành trong dung dịch đệm có pH cố định. Sự cố định pH cho phép tính được các số có ý nghĩa.

Hằng số bền điều kiện: K_f'.

Hằng số tạo phức bền của EDTA và ion kim loại là:

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

Hằng số K_f mô tả phản ứng giữa Y^{4-} và ion kim loại M, tuy nhiên, từ Hình 4.3 cho thấy rằng ở pH thấp (dưới 10,37) EDTA tồn tại ở dạng Y^{4-} chiếm tỷ lệ rất thấp, chủ yếu dưới dạng HY^{3-}, H_2Y^{2-},... Từ định nghĩa $\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA]}$ ta suy ra:

$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}}[EDTA]$

Hay

$$K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

Nếu pH của dung dịch được giữ không đổi bởi một dung dịch đệm thì $\alpha_{Y^{4-}}$ là một hằng số có thể kết hợp với K_f.

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]} \qquad (4.42)$$

K_f':h ằng số tạo phức bền điều kiện (hằng số bền điều kiện hay biểu kiến), được dùng đểmô t ả sự tạo thành phức MY^{n-4} ởb ất kỳgiá tr ị pH đã cho.

Từ đây ta có:

$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{n-4} \qquad K_f'$

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f \qquad (4.43)$$

Trong đó K_f' là hằng số tạo thành điều kiện, nó phụ thuộc vào pH. Giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$ ở các pH khác nhau được trình bày ở Bảng 4.3.

Ví dụ 4.28

Tính nồng độmol Y^{4-}trong dung d ịch EDTA 0,0200 M tại pH = 10,00.

Giải

Tại pH = 10, $\alpha_{Y^{4-}} = 0,30$ (B ảng 4.3), vì vậy:

$Y^{4-} = \alpha_{Y^{4-}} \times C_T = (0,30)(0,0200) = 6,0.10^{-3}$ M

Ví dụ 4.29

Hằng sốt ạo phức của CaY^{2-} ở25 ^{0}C tra ởb ảng 4.4 là $10^{10,65}$. Tính nồng độCa^{2+}t ựdo trong dung d ịch CaY^{2-}0,10 M t ại pH bằng 10,00 và tại pH bằng 6,00.

Giải

Phản ứng tạo phức là:

$Ca^{2+} + EDTA \rightleftharpoons CaY^{2-} \qquad K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f$

EDTA là đại diện cho các dạng của EDTA ($[Y^{4-}]$, $[HY^{3-}]$, $[H_2Y^{2-}]$, $[H_3Y^{-}]$,...). Sửd ụng giá trị $\alpha_{Y^{4-}}$cho ởB ảng 4.3, ta tìm được hằng sốb ền, điều kiện của phức CaY^{2-} ởpH = 10,00 và pH = 6,00 là:

Tại pH = 10,00: $K_f' = (0,30)(10^{10,65}) = 1,34.10^{10}$

Tại pH = 6,00: $K_f' = (1,8.10^{-5})(10^{10,65}) = 8,0.10^{5}$

Tại cân bằng ta có:

	Ca^{2+} + EDTA	$\rightleftharpoons CaY^{2-}$
Nồng độ ban đầu (M)	0 0	0,10
Nồng độcân b ằng (M)	x x	$0,10 - x$

$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} = \frac{0,10-x}{x^2} = K'_f = 1,34.10^{10}$ t ại pH = 10.

Giải phương trình tính được x(= [Ca $^{2+}$]).

Tại pH = 10; [Ca^{2+}] = 2,7.10^{-6}

Tại pH = 6; [Ca^{2+}] = 3,5.10^{-4}

❖ ***Sự cạnh tranh của EDTA với phối tử tạo phức khác***

Để duy trì pH không đổi trong quá trình chuẩn độ tạo phức của ion kim loại với thuốc thử EDTA, thường thêm các tác nhân đệm. Nếu như các thành phần đệm là những phối tử có thể kết hợp với ion kim loại thì EDTA phải cạnh tranh với phối tử đó.

Ví dụ, khi chuẩn độ ion Zn^{2+} với EDTA, sử dụng dung dịch đệm NH_4^+/NH_3, NH_3 sẽ tạo phức Zn^{2+}. Vì EDTA tạo phức với Zn^{2+} bền hơn của NH_3 với Zn^{2+}, nên nó sẽ thay thế NH_3, nhưng độ bền của phức Zn^{2+} và EDTA giảm xuống.

Các kim loại kiềm thổ: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}và Zn $^{2+}$, Ni^{2+} thường được chuẩn độb ằng EDTA ở môi trường đệm amonia. Trong trường hợp này, ngoài việc dùng phương trình (4.43) để tính K'. Ở đây có thêm phức phục ủa kim loại với NH_3.

Xét ion kim loại M tạo nên hai phức với phối tửL

$M + L \rightleftharpoons ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$ (4.44)

$M + 2L \rightleftharpoons ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$ (4.45)

Gọi $\alpha_M$là ph ần ion kim loại M không tạo phức, ta có:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_{M^{n+}}} \qquad (4.46)$$

$C_{M^{n+}}$là t ổng nồng độcác d ạng tồn tại của ion kim loại M (M, ML, ML_2) trong dung dịch.

Từ phương trình (4.44), (4.45) suy ra:

[ML] = β_1[M][L] và [ML_2] = β_2[M][L]^2

Vì vậy:

$C_{M^{n+}}$ = [M] + β_1[M][L] + β_2[M][L]^2 = [M] (1 + β_1[L] + β_2[L]^2)

Từ (4.46) ta có t ỷl ệph ần ion kim loại không tạo phức là:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M]\,(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2)} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2} \qquad (4.47)$$

Trường hợp, ion kim loại M tạo phức với phối tử L nhi ều hơn 2 phức, từ(4.45) ta suy ra được:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_{M^{n+}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \ldots + \beta_n[L]^n} \qquad (4.48)$$

Ví dụ 4.30

Zn^{2+} t ạo phức với phối tử NH_3 dưới các dạng $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ và $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Tính tỷl ệ Zn^{2+} trong dung d ịch khi nồng độ NH_3 t ự do, không b ị proton hóa là 0,10M. H ằng số bền của các phức $Zn(NH_3)^{2+}$ ($\beta_1 = 10^{2,18}$), $Zn(NH_3)_2^{2+}$ ($\beta_2 = 10^{4,43}$), $Zn(NH_3)_3^{2+}$ ($\beta_3 = 10^{6,74}$) và $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ($\beta_4 = 10^{8,70}$).

Giải:

Áp dụng phương trình (4.48) ta có:

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4}$$

Thay các hằng số β_1, β_2, β_3, β_4 và [L] = 0,10 vào phương trình trên ta tính được $\alpha_{Zn^{2+}} = 1{,}8.10^{-5}$, nghĩa là có một lượng rất nhỏ Zn^{2+} trong dung dịch $NH_3$0,10M.

Áp dụng: Tính $\alpha_{Zn^{2+}}$ khi n ồng độ NH_3 t ự do, không b ị proton hóa là 0,02M. *(ĐS: 0,0072).*

Tính toán tương tự đối với NH_3 ở nồng độ khác và tương tự cho các ion kim loại khác. Kết hợp phương trình (4.43): $K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][EDTA]}$ và phương trình (4.46): $\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M^{n+}]}{C_{M^{n+}}}$ ta có:

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{\alpha_{M^{n+}} \times C_{M^{n+}} \times [EDTA]} \qquad (4.49)$$

Vì nồng độ NH_3 trong đệm không đổi, ta có thể vi ết lại phương trình (4.49) là:

$$K_f'' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{M^{n+}} = \frac{[MY^{n-4}]}{C_{M^{n+}} \times [EDTA]} \qquad (4.50)$$

Như vậy đối với phản ứng tạo phức của ion kim loại với EDTA, ngoài ảnh hưởng của pH thì khả năng tạo phức còn bị ảnh hưởng bởi sự cạnh tranh của phối tửkhác có trong dung d ịch, nên hằng số t ạo phức giảm từK $_f$xu ống K_f''.

$$K_f'' = K_f \times \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{M^{n+}} \quad (4.51)$$

❖ *Phản ứng tạo phức toàn lượng và hằng số* K_f'

Cần xác định sự liên h ệ gi ữa phản ứng tạo complexonate toàn lượng với hằng sốbi ểu kiến K_f'.

Phản ứng tạo phức đồng mol: dung dịch EDTA và dung dịch M^{n+} đều có nồng độb ằng nhau là C. Sau khi tạo phức M –EDTA, ta có:

$[MY^{(n-4)}] + [M^{n+}] = C$ (i)

$[MY^{(n-4)}] + [Y^{4-}] = C$ (ii)

[Y'] là nồng độEDTA không tham gia vào ph ức MY.

Từ(i) và (ii) ta có: $[M^{n+}] = [Y^{4-}]$ (iii)

Chấp nhận sai số0,1%, t ức là có 99,9% kim loại đã tạo phức với EDTA, tức là:

$[M^{n+}] = [Y^{4-}] = 0{,}1C/100 = 10^{-3}C.$ (iv)

Thay (iii) và (iv) vào biểu thức hằng số K_f'.:

$$K_f' = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][[Y^{4-}]} = \frac{C}{(10^{-3}C)^2} = \frac{10^6}{C}$$

Thông thường khi chuẩn độC $\approx 10^{-2}$M vì vậy:

$$K_f' = \frac{10^6}{10^{-2}} = 10^8$$

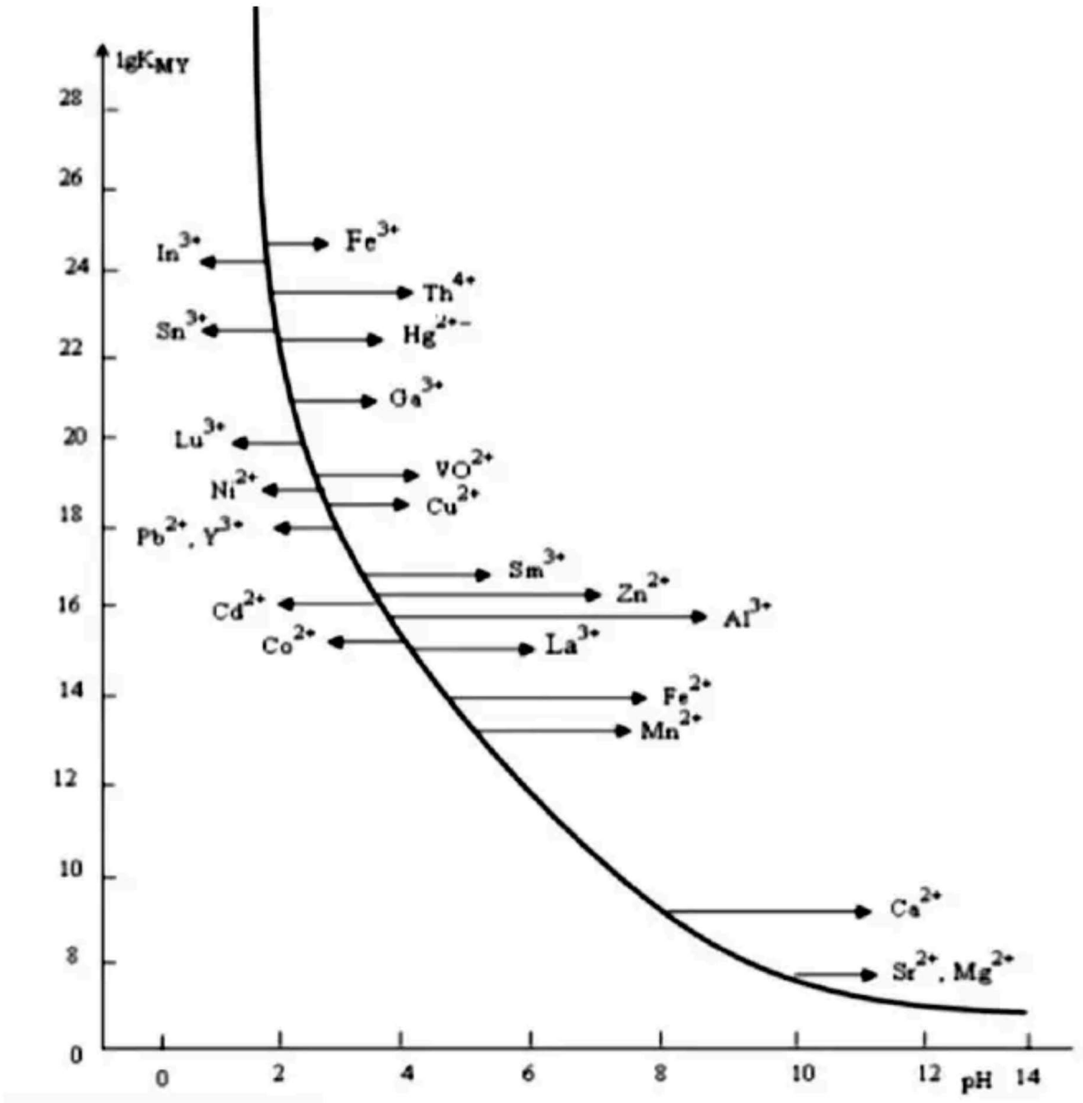
Vậy với một kim loại đã cho, ta sẽ tìm được một giá trị α_Y từ đó tìm ra pH dung dịch đểh ằng số $K_f' \geq 10^8$. Hình 4.4 cho ta pH tối thiểu để phản ứng tạo phức toàn lượng (sai số ≤ 0,1%) của một số ion kim lo ại trong điều kiện không có cạnh tranh tạo phức.

TừHình 4.4 ta th ấy:

- Kim loại kiềm thổc ần môi trường kiềm nhẹ(pH 9 ÷ 10)

- Phần lớn các ion kim loại cần môi trường acid nhẹ(pH 3 ÷ 6)

- Một số ít ion kim lo ại như Fe^{3+}, In^{3+}có th ể t ạo phức với EDTA ngay ở môi trường acid mạnh.



Hình 4.4:pH t ối thiểu cho phản ứng tạo phức toàn lượng của một sốion kim loại với EDTA

4.5. CÂN BẰNG OXY HÓA KHỬ

4.5.1. Khái niệm phản ứng oxy hóa khử - Cặp oxy hóa khử

Các phản ứng oxy hóa - khử là các phản ứng xảy ra có kèm theo sự thay đổi electron. Một phản ứng oxy hóa – khử bao giờ cũng kèm theo hai quá trình cho và nhận electron. Chất cho electron là chất khử, chất nhận electron là chất oxy hóa. Khi chất khử cho electron thì nó sẽ chuyển thành dạng oxy hóa liên hợp, và ngược lại khi chất oxy hóa nhận electron thì nó sẽ chuyển thành dạng khử liên hợp. Quá trình chất khử cho electron là quá trình oxy hóa và quá trình chất oxy hóa thâu electron là quá trình khử. Như vậy, một phản ứng oxy hóa đầy đủ bao gồm hai nửa phản ứng và ta có thể biểu diễn bằng sơ đồ đơn giản sau:

$$A_{ox} + ne \rightleftharpoons A_{red}$$

$$B_{red} - ne \rightleftharpoons B_{ox}$$

$$A_{ox} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox} \qquad (4.52)$$

Ở đây ta có 2 cặp oxy hóa khử liên hợp: A_{ox}/A_{red} (A_{red} và A_{ox} là dạng khử và dạng oxy hóa của chất A), B_{ox}/B_{red} (B_{ox} và B_{red} là dạng oxy hóa và dạng khử của chất B); n là số electron di chuyển từ chất khử B_{red} tới chất oxy hóa A_{ox}.

Ví dụ 4.31

Dạng oxy hóa	⇌	Dạng khử
$2H^+ + 2e$	⇌	H_2
$Fe^{3+} + 1e$	⇌	Fe^{2+}
$MnO_4^- + 5e + 8H^+$	⇌	$Mn^{2+} + 4H_2O$
$Fe(CN)_6^{4-} + e$	⇌	$Fe(CN)_6^{4-}$
$AgCl\downarrow + e$	⇌	$Ag\downarrow + Cl^-$

Bản thân electron không tồn tại tự do trong dung dịch, cho nên một chất chỉ thể hiện tính oxy hóa (hoặc khử) khi có mặt của chất khử (hoặc chất oxy hóa) cho (hoặc nhận) electron của nó.

Ví dụ:

Khi nhúng một thanh kim loại Zn vào dung dịch đồng sulfate sẽ xảy ra phản ứng oxy hóa khử sau:

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$$

(2e)

Ở đây Zn đã cho Cu^{2+} 2e, ta nói kim loại Zn đã khử Cu^{2+} hoặc ion Cu^{2+} đã oxy hóa Zn.

Zn^{2+}/Zn và Cu^{2+}/Cu là những cặp oxy hóa khử liên hợp.

4.5.2. Thế oxy hóa – khử

Một chất càng dễ cho electron thì tính khử càng mạnh, và dạng liên hợp của nó có tính oxy hóa càng yếu. Ngược lại, một chất càng dễ nhận electron thì tính oxy hóa càng mạnh, và dạng liên hợp của nó có tính khử càng yếu. Đặc điểm này tương tự như ở cặp acid –base:

$$A_{ox} + ne \rightleftharpoons A_{red} \qquad (4.53)$$

$$base + nH^+ \rightleftharpoons acid$$

Có thể viết hằng số cân bằng của một cặp oxy hóa khử:

$$K_{eq} = \frac{a(A_{red})}{a(A_{ox})a_e^n} \qquad (4.54)$$

Ở đây a_e là ho ạt độc ủa electron. Từ đây:

$$pe = -lga_e = \frac{1}{n}lgK_{eq} + \frac{1}{n}lg\frac{a_{Ared}}{a_{Aox}} \quad (4.55)$$

Trị số pe càng lớn, hoạt độ electron càng giảm, tính oxy hóa càng mạnh. Thang pe được dùng để đánh giá sức oxy hóa khử, tương tựthanh pH để đánh giá sức acid base của hệ.

Để đánh giá sức oxy hóa khử người ta thường dùng thế oxy hóa khử. Thế này được xác định theo phương trình Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} ln\frac{a(A_{ox})}{a(A_{red})} \quad (4.56)$$

Trong đó:

E: thế oxy hóa khử của cặp ox/kh (V)

R: hằng số khí (8,314 J/mol.K)

F: số Faraday (96500 C)

T: nhiệt độ tuyệt đối (K)

$a(A_{ox})$ và $a(A_{red})$: hoạt độ của dạng oxy hóa và dạng khử của hệ liên hợp

E^0: thế oxy hóa khử chuẩn (đó là giá trị của E khi $a(A_{ox}) = a(A_{red})$

n: số electron trong bán phản ứng.

Nếu đưa các trị số vào phương trình, chuyển logarit tự nhiên sang logarit thập phân thì phương trình Nernst ở 25^0C có dạng:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}lg\frac{a(A_{ox})}{a(A_{kh})} \quad (4.57)$$

Từ các phương trình (10.3) đến (10.6) có thểrút ra:

$E = 0,059\ pe$

$E^0 = 0,059\ pe^0$ (trịs ốpe $^0 = \frac{1}{n}lgK_{eq}$)

Như vậy đánh giá sức oxy hóa khử của hệ liên hợp thông qua thế E hoặc trị số pe có giá trị như nhau. Từ E có thể chuyển sang pe và ngược lại.

Khi tính toán thế oxy hóa khử cần lưu ý một số điểm sau đây:

(1) Trong trường hợp dung dịch loãng, người ta thường chấp nhận f ≈1, cho nên thay hoạt độ bằng nồng độ cân bằng trong phương trình Nernst (4.57) để thế tính E.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n}lg\frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \quad (4.58)$$

(2) Trong phản ứng, nếu dạng oxy hóa hoặc dạng khử là chất rắn không hòa tan vào dung dịch thì hoạt độ nó coi như bằng đơn vị.

Ví dụ: $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$

$$E = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2}\lg[Zn^{2+}]$$

Bán phản ứng có sự tham gia hoặc tạo thành các khí thóat ra khỏi dung dịch thì nồng độ được thay bằng áp suất riêng phần của chất đó.

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

$$E = E^0_{2H^{2+}/H_2} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[H^+]}{P_{H_2}}$$

Trong các bán phản ứng phức tạp có nhiều cấu tử tham gia, cần đưa chúng vào trong phương trình Nernst.

$$aAox + mH^+ + ne \rightleftharpoons bA_{Kh} + pH_2O$$

$$E = E^0_{ox/kh} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[A_{ox}]^a[H^+]^m}{[A_{red}]^b}$$

Nước là dung môi, coi là hằng số không đưa vào trong phương trình.

Sau đây là một vài ví dụ minh họa cách tính thế điện cực và các đại lượng trong phương trình Nernst.

Ví dụ 4.32

Tính thế oxy hóa khử của bán phản ứng

$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd \quad E^0 = -0,402V$

Khi nồng độ của Cd^{2+} là 0,0100M.

Giải

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2}\lg[Cd^{2+}]$$

$$E = -0,403 + \frac{0,059}{2}\lg 0,0100 = -0,462V$$

Ví dụ 4.33

Tính thế điện c ực platin khi nhúng điện cực này vào dung dịch KBr 0,0100M bão hòa Brom:

$Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^- \quad E_0 = 1,065\ V$

Giải

Dung dịch bão hòa hơi Brom nên chấp nhận hoạt độb ằng đơn vị.

$$E = 1{,}065 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{1}{[Br^-]^2} = 1{,}183V$$

Ví dụ 4.34

Một sợi dây bạc được nhúng vào trong dung dịch $AgNO_3$. Thế điện cực đo được là 0,628V. Tính nồng độ Ag^+ trong dung dịch biết $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag^0$, $E^0 = 0{,}800V$.

Giải

$E = E^0 + 0{,}059\lg[Ag^+]$

Thay số vào ta có $0{,}680 = 0{,}800 + 0{,}059\lg[Ag^+]$

$$[Ag^+] = 1{,}00.10^{-2}M$$

4.5.3. Đo thế oxy hóa – khử

Cho đến nay chưa có phương pháp xác định giá trị tuyệt đối thế E của cặp oxy hóa khử liên hợp, mà chỉ có thể xác định sự chênh lệch thế thông qua mạch điện hóa.

Khi dòng điện I chạy qua mạch (từ catod → anod) đo được hiệu (ΔE) giữa thế catod (E_c) và anod (E_a):

$$\Delta E = E_c - E_a \qquad (4.59)$$

Người ta ghép điện cực cần đo thế với điện cực Hydro chuẩn thành 1 pin (mạch điện hóa), từ giá trị ΔE (suất điện động của pin) xác định thế điện cực của cặp oxy hóa khử liên hợp.

- Người ta chọn thế của cặp oxy hóa khử $2H^+/H_2$ làm chuẩn và chấp nhận E = 0, ở điều kiện áp suất riêng phần khí hydro bằng 1 atm và hoạt độ bằng 1.

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

$$E = E^0 + 0{,}059\lg\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} = 0\ (V)$$

Với chuẩn nhiệt động này, người ta xác định được E (tức là đo ΔE của mạch điện hóa) của các cặp oxy hóa khử liên hợp.

- Những cặp oxy hóa/khử có mang dấu cộng "+" chỉ rằng thế của cặp này lớn hơn thế của cặp $2H^+/H_2$ thì trong phản ứng khí H_2 sẽ khử dạng oxy hóa của cặp đó.

Ví dụ: Cặp Fe^{3+}/ Fe^{2+} có $E^0 = 0,771V$ cho nên:

$$2Fe^{3+} + H_2 \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2H^+$$

- Những cặp oxy hóa/khử có mang dấu trừ "-" chỉ rằng thế của cặp này nhỏ hơn thế của cặp $2H^+/H_2$ thì dạng khử của cặp này sẽ phản ứng với ion H^+.

Ví dụ: Cặp Zn^{2+}/ Zn^{2+} có $E^0 = - 0,763V$ cho nên:

$$2H^+ + Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2$$

Việc đo thế bằng thực nghiệm không phải lúc nào cũng thực hiện được. Vì vậy, người ta còn dựa vào phương pháp tính toán nhiệt động để xác định E^0.

Trong thực tế, do tính ổn định và an toàn người ta dùng hai loại điện cực so sánh để đo thế oxy hóa khử thay cho điện cực hydro tiêu chuẩn.

- Điện cực bạc clorid bão hòa:

Ag │AgCl, KCl bão hòa

$$AgCl\ (rắn) + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$$

$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{1}{[Cl^-]}$; có $E^0 = 0,199V$ ở 25^0C.

- Điện cực calomel bão hòa:

Hg │Hg_2Cl_2, KCl bão hòa

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[Cl^-]^2}$; có $E^0 = 0,2444$ V ở 25^0C.

Thế oxy hóa khử của các cặp oxy hóa khử được trình bày ở Bảng phụ lục.

4.5.4. Các yếu tố ảnh hưởng – Thế biểu kiến

Trong dung dịch, dạng oxy hóa và dạng khử có thể tham gia vào các phản ứng khác nhau như: phản ứng acid-base, phản ứng tạo phức, phản ứng kết tủa. Trong những điều kiện cụ thể, người ta dùng đại lượng thế oxy hóa khử biểu kiến để đặc trưng cho cường độ của cặp và xét chiều phản ứng.

4.5.3.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Khi ion H^+ tham gia v ào quá trình oxy hóa khử thì thế oxy hóa khử phụ thuộc vào pH của dung dịch. Các giá trị thế oxy hóa khử chuẩn E^0 ghi trong các tài liệu là thế chuẩn được xác định khi hoạt độ của ion H^+ bằng 1, pH = 0. Từ giá trị E^0 này có thể tính được thế chuẩn ở các pH khác nhau. Đó là thếoxy hóa kh ửchu ẩn biểu kiến $E^{0'}$.

Ví dụ 4.35

Đối với phản ứng:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Nếu $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1$ thì $E^{0'} = E^0 - 0,14pH$.

Như vậy, khi tăng pH, thế E_0' giảm, tính oxy hóa của cặp $Cr_2O_7^{2-}$ sẽ giảm và ngược lại.

Ví dụ 4.36

Tính thế oxy hóa khử của cặp AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} trong môi trường $NaHCO_3$ có pH = 8 biết thế chuẩn $E_0 = + 0,57V$ (ở pH = 0).

Giải

Với cặp AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} này ta có:

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$$

Ở pH = 0, AsO_4^{3-} phản ứng được với I^-:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

Thế của cặp AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} phụ thuộc vào pH:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}][H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} (\lg[H^+]^2 + lg \frac{[AsO_4^{3-}]}{[AsO_3^{3-}]})$$

Nếu $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$ Ở pH = 8:

$$E_0' = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]^2$$

$$\rightarrow E'_0 = 0{,}57 + \frac{0{,}059}{2}(-8 \times 2) = +0{,}098V.$$

Như vậy khi pH càng tăng thì thế chuẩn biểu kiến càng giảm, nghĩa là khả năng khử của dạng AsO_3^{3-} càng tăng. Chính vì vậy, ở môi trường pH = 8 ion AsO_3^{3-} có thể khử được iod, phản ứng có chiều ngược lại với phản ứng ở pH = 0:

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

Cần lưu ý rằng trong nhiều phản ứng không có sự tham gia trực tiếp của ion H^+ hoặc OH^- nên chúng không được đưa vào phương trình Nernst. Nhưng dạng oxy hóa và (hoặc) dạng khử của cặp oxy hóa khử có thể là các base yếu và (hoặc) acid yếu, nên nồng độ cân bằng của chúng trong dung dịch lại phụ thuộc vào pH. Chính vì vậy, thế của cặp oxy hóa khử lại thay đổi theo pH của dung dịch.

Ví dụ 4.37

Tính thế oxy hóa khử của dung dịch Na_2S nồng độ C_T.

Giải

Trong dung dịch S^{2-} là chất khử, với bán phản ứng:

$S^0 + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$ $\quad E^0 = 0{,}500V$

Thì: $E = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{1}{[S^{2-}]}$

Trong dung dịch S^{2-} lại có phản ứng với H^+

$S^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS^-$

$HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$

Nếu trong môi trường càng nhiều H^+ thì nồng độ ion S^{2-} càng ít, khả năng khử của ion S^{2-} càng giảm. Có thể viết giá trị hàm α_0 cho ion S^{2-}:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + K_1h + K_1K_2h^2} = \frac{[S^{2-}]}{C_T}$$

$$K_1 = \frac{[HS^-]}{[H^+][S^{2-}]} = 0{,}833.10^{15} \qquad K_2 = \frac{[H_2S]}{[H^+][HS^-]} = 0{,}175.10^8$$

Cho nên: $[S^{2-}] = \alpha_0 . C_T$, đưa trịs ố này vào phương trình Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{1}{C_T\alpha_0}$$

$$E = \underbrace{E^0 - \frac{0,059}{2}\lg\alpha_0}_{E_0'} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{1}{C_T} = E_0' + \frac{0,059}{2}\lg\frac{1}{C_T}$$

❖ ***Ảnh hưởng của sự tạo phức***

Các dạng oxy hóa và dạng khử của cặp oxy hóa khử có thể tạo phức với một phối tử X nào đó trong dung dịch. Kết quả là nồng độ của các dạng này giảm, đưa đến thế oxy hóa khử thay đổi.

Ta khảo sát trường hợp tổng quát cho một cặp oxy hóa khử:

$M^{m+} + ne \rightleftharpoons M^{(m-n)+}$

$M_{ox} + ne \rightleftharpoons M_{red}$

Giả sử dạng oxy hóa M^{m+} tạo phức với phối tử X có mặt trong dung dịch

$M + X \rightleftharpoons MX$ $\qquad K_1 = \frac{[MX]}{[M][X]}$

$MX + X \rightleftharpoons MX_2$ $\qquad K_2 = \frac{[MX_2]}{[MX][X]}$

…….

$MX_{n-1} + X \rightleftharpoons MX_n$ $\qquad K_n = \frac{[MX_n]}{[MX_{n-1}][X]}$

Với $\beta_n = K_1 K_2 \ldots K_n = \frac{[MX_n]}{[M][X]^n}$

Để đơn giản, không ghi điện tích của phối tửvà c ủa ion trung tâm. Phân số mol $\alpha_0$cho ion kim lo ại tựdo:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C_{M^{m+}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[X]^1 + \beta_2[X]^2 + \cdots + \beta_n[X]^n}$$

Thay các giá trị vào phương trình Nernst:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[M_{0x}]}{[M_{red}]}$$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n}\lg\frac{\alpha_0 C_{M^{m+}}}{[M_{red}]}$$

$$E = \underbrace{E_0 + \frac{0,059}{n}\lg\alpha_0}_{E_0'} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{C_{M^{m+}}}{[M_{red}]}$$

E_0':t hế oxy hóa khử tiêu chuẩn biểu kiến.

Nếu phức càng bền và nồng độ phối tử càng lớn thì giá trị α_0 càng bé, E_0' càng nhỏ so với E^0. Điều đó có nghĩa là dạng M_{ox} có tính oxy hóa càng yếu, còn dạng M_{red} có tính khử mạnh.

Ví dụ 4.38

Tính thế của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong hai trường hợp:

Khi tỷ số $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] = 10^3$

Khi thêm một lượng NaF vào dung dịch trên để nồng độ $[F^-] = 10^{-2}M$

Cho biết $E_{0,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; hằng số bền của phức FeF_3 là: $lg\beta_1 = 5,2$; $lg\beta_2 = 9,2$; $lg\beta_3 = 12,0$.

Giải

Khi chưa thêm NaF thì:

$$E = 0,7771 + 0,059 \lg 10^3 = 0,947V$$

Khi thêm NaF để có $[F^-] = 10^{-2}M$ thì:

Thay $[L] = [F^-] = 10^{-2}$ trong phương trình (8.7) ta có:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1+10^{5.2}\times10^{-2}+10^{9.2}\times10^{-4}+10^{12}\times10^{-6}} = \frac{1}{1,16.10^6}$$

Nên $E = 0,771 + 0,059\lg 10^3 + 0,059\lg \frac{1}{1,16.10^6} = 0,590V$

Như vậy, do có mặt F^- trong dung dịch, phức FeF_3 tạo thành làm thế oxy hóa khử của hệ giảm từ 0,947 V xuống còn 0,590 V. Khả năng oxy hóa của Fe^{3+} do vậy bị giảm đi, còn khả năng khử của Fe^{2+} thì ngược lại, được tăng lên.

Nếu trường hợp phối tử X tạo phức với cả hai dạng M_{ox} và M_{red} tùy theo độ bền của các phức tạo thành mà có thế oxy hóa khử của cặp sẽ tăng lên hoặc giảm đi.

❖ ***Ảnh hưởng của sự tạo thành kết tủa***

Tương tự như trường hợp tạo phức, dạng oxy hóa M_{ox} hoặc dạng khử M_{red} tạo thành hợp chất ít tan với một chất Y nào đó. Kết qủa là nồng độ của M_{ox} hoặc M_{red} giảm, kéo theo sự thay đổi thế điện cực của cặp.

Giả sử dạng M_{red} tạo kết tủa với Y:

$$M_{red} + mY \rightleftharpoons M_{red}Y_m\downarrow$$

Với hằng số $T = [M_{red}][Y_m]$. Từ đây ta có:

$$[M_{red}] = \frac{T}{[M]^m}$$

$$E = E^0_{Mox/M_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M_{ox}]}{[M_{red}]}$$

$$E = E^0_{Mox/M_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[M_{ox}][Y]^m}{T}$$

$$E = E_{0,\frac{Mox}{M_{red}}} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{T}{[Y]^m} + \frac{0,059}{n} \lg[M_{ox}]$$

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{n} \lg[M_{ox}]$$

E'_0: thế oxy hóa khử biểu kiến

Như vậy, nếu dạng khử của cặp tạo hợp chất ít tan thì khi kết tủa có T càng nhỏ, nồng độ thuốc thử Y càng lớn thì thế oxy hóa khử càng tăng. Nếu kết tủa xảy ra với dạng oxy hóa M_{ox} thì dễ dàng suy ra thế oxy hóa khử của cặp sẽ giảm đi, tính khử của hệ tăng lên.

Ví dụ 4.39

Tính thế chuẩn biểu kiến của cặp Cu^{2+}/Cu^{+} khi thêm ion I^- tạo kết tủa CuI với $T_{CuI} = 10^{-12}$. Biết $E^0_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0,17V$ n ồng độ $[I^-] = 1,00M$.

Giải

Hai bán phản ứng:

$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$

$Cu^{+} + I^- \rightleftharpoons CuI\downarrow$

$Cu^{2+} + e + I^- \rightleftharpoons CuI\downarrow$

Phản ứng oxy hóa khử: khi không có kết tủa CuI thì thếoxy hóa kh ức ủa hệlà:

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu^{+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]}$$

Khi có I^- kết tủa tạo thành và $[Cu^{+}]\,[I^-] = 10^{-12} \rightarrow [Cu^{+}] = 10^{-12}$

Nên $E_0' = E^0 - 0,059 \lg (10^{-12}) = 0,88V$.

Sự có mặt của I^- tạo kết tủa CuI làm cho khả năng oxy hóa của Cu^{2+} tăng lên nhiều: thế E_0 từ 0,17V tăng lên 0,88V.

Tóm lại:

Thế oxy hóa khử của hệ chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như: pH của dung dịch, phản ứng tạo phức, phản ứng tạo kết tủa,… Tất cả những yếu tố đó trực tiếp hoặc gián tiếp làm thay đổi nồng độ của dạng oxy hóa

và (hoặc) dạng khử thuộc hệ liên hợp dẫn đến thay đổi thế oxy hóa/khử. Đánh giá những tác động này thông qua trị số thế biểu kiến E_0' giúp ta xem xét chiều phản ứng và mức độ hoàn toàn của phản ứng oxy hóa khử.

4.5.5. Hằng số cân bằng phản ứng oxy hóa khử

Giả sử ta có phản ứng oxy hóa khử:

$$aA_{ox} + bB_{red} \rightleftharpoons aA_{red} + bB_{ox}$$

Hằng sốcân b ằng của phản ứng là:

$$K_{eq} = \frac{[A_{red}]^a[B_{ox}]^b}{[A_{ox}]^a[B_{red}]^b} \quad (4.60)$$

Với 2 bán phản ứng:

$$aA_{ox} + ne \rightleftharpoons aA_{red}$$

$$bB_{ox} + ne \rightleftharpoons bB_{red}$$

Thế cân bằng cho cả hai cặp:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg\frac{[A_{ox}]^a}{[A_{red}]^a}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg\frac{[B_{ox}]^b}{[B_{red}]^b}$$

Khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng thì $E_1 = E_2$ cho nên:

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg\frac{[A_{ox}]^a}{[A_{red}]^a} = E_2^0 + \frac{0,059}{n} \lg\frac{[B_{ox}]^b}{[B_{red}]^b}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{n}\lg\frac{[A_{red}]^a[B_{ox}]^b}{[A_{ox}]^a[B_{red}]^b}$$

Biểu thức sau lg chính là hằng số cân bằng K_{eq}nên:

$$\lg K_{eq} = \frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \quad (4.61)$$

Như vậy, hiệu số $\Delta E = E_1^0 - E_2^0$ càng lớn thì hằng số cân bằng càng lớn, phản ứng diễn ra càng hoàn toàn. Từ công thức 10.9 cho thấy hằng số cân bằng của phản ứng oxy hóa khử không phụ thuộc vào nồng độ các chất mà chỉ phụ thuộc vào thế oxy hóa khử chuẩn E^0. Hai cặp có E^0 càng khác nhau phản ứng càng hoàn toàn.

Ví dụ 4.40

Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I^{3-}$

Giải

Tra Phụ lục 1 ta có:

$2Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons 2Fe^{2+}$ $E^0 = 0,771V$

$I^{3-} + 2e \rightleftharpoons 3I^-$ $E^0 = 0,536V$

Chúng ta phải nhân bán phản ứng thứ nhất với 2 để số mol của Fe^{3+} và Fe^{2+} giống với phản ứng. Viết trình Nernst đối với Fe^{3+} ứng với quá trình nhận 2e.

$$E_{Fe^{3+}} = E^0_{Fe^{3+}} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

Và

$$E_{I_3^-} = E^0_{I_3^-} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[I^-]^3}{[I^{3-}]}$$

Tại cân bằng thế của hai cặp bằng nhau và: $E_{Fe^{3+}} = E_{I_3^-}$

Hay:

$$E^0_{Fe^{3+}} - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = E^0_{I_3^-} - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[I^-]^3}{[I^{3-}]}$$

Sắp xếp lại cân bằng này ta có:

$$\frac{2(E^0_{Fe^{3+}} - E^0_{I_3^-})}{0,0592} = \lg \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \lg \frac{[I^{3-}]}{[I^-]^3}$$

Hay:

$$\lg \frac{[Fe^{2+}]^2[I^{3-}]}{[Fe^{3+}]^2[I^-]^3} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}} - E^0_{I_3^-})}{0,0592}$$

Suy ra:

$$\lg K_{eq} = \frac{2(E^0_{Fe^{3+}} - E^0_{I_3^-})}{0,0592} = \frac{2(0,771 - 0,536)}{0,0592} = 7,939$$

$K_{eq} = 8,7.10^7$

Ví dụ 4.41

Tính hằng số cân bằng của phản ứng:

$3Mn^{2+} + 2\ MnO_4^- + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2 + 4H^+$

Giải

Tra Phụ lục 1 ta có:

$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e \rightleftharpoons 2MnO_2 + 2H_2O \quad E^0 = 1,695V$

$2MnO_2 + 12H^+ + 6e \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 6H_2O \quad E^0 = 1,23V$

Lập luận tương tự như ví dụ 4.40, ta nhân bán phản ứng thứnh ất với 2 và viết phương trình Nernst đối với quá trình nhận nhận 6e. Khi phản ứng đạt cân bằng ta có:

$E_{MnO_4^-} = E_{MnO_2}$

Hay:

$$1,695 - \frac{0,0592}{6}\lg\frac{1}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8} = 1,23 - \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[Mn^{2-}]^3}{[H^+]^{12}}$$

Sắp xếp lại cân bằng này ta có:

$$\frac{6(1,695-1,23)}{0,0592} = \lg\frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2[H^+]^8[Mn^{2-}]^3}$$

Hay:

$$\lg\frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2[[Mn^{2-}]^3} = 47,1$$

Suy ra:

$K_{eq} = 1.10^{47}$

4.5.6. Đặc điểm của phản ứng oxy hóa khử

Trong phản ứng acid-base có quá trình cho nhận proton, tạo ra cặp acid-base liên hợp: base + $H^+ \rightleftharpoons$ acid. Một cách tương tự, dạng oxy hóa nhận electron biến thành dạng khử, tạo ra cặp oxy hóa khử liên hợp. Tuy vậy, hai phản ứng này có những điểm khác nhau:

Trước hết, như đã trình bày ở trên, phản ứng oxy hóa khử tức là quá trình cho, nhận electron có thể thực hiện trong các dung dịch riêng rẽ. Còn quá trình chuyển proton từ acid sang base chỉ được thực hiện trực tiếp trong một dung dịch, proton không thể chuyển từ chất cho sang chất nhận thông qua một dây dẫn như electron trong phản ứng oxy hóa khử.

Thứ hai, sự khác nhau về tốc độ phản ứng. Phản ứng acid-base thường xảy ra nhanh, thường là tức thời. Phản ứng oxy hóa thường chậm. Các phương pháp chuẩn độ dựa vào phản ứng oxy hóa khử thường đòi hỏi tăng nhiệt độ, thêm xúc tác hoặc cho thừa thuốc thử rồi chuẩn độ ngược. Lý do là phản ứng oxy hóa khử xảy ra qua nhiều giai đoạn. Quá

trình chuyển electron là một trong chuỗi các giai đoạn (phá vỡ liên kết, proton hóa, sắp xếp lại các phân tử,…).

Thứ ba, hiệu thế chuẩn của hai cặp liên hợp chỉ cho ta biết khả năng phản ứng, còn thực tế phản ứng có xảy ra hay không còn phụ thuộc vào nhiều điều kiện khác nhau. Ví dụ, ở nhiệt độ thường cặp $2H^+/H_2$ không phản ứng với cặp $O_2 + 4H^+$, mặc dù trị số ΔE của chúng đến 1,23V. Trong khi đó, ở nhiệt độ thường oxy dễ oxy hóa ion Fe^{2+}, tuy hiệu của hai thế chuẩn $O_2 + 4H^+/2H_2O$ và Fe^{3+}/Fe^{2+} chỉ là 0,46V.

Cuối cùng, sự khác nhau liên quan đến dung môi nước. Phản ứng acid-base có sự tham gia của nước. Bản thân nước nói riêng và phân tử dung môi nói chung là sản phẩm của phản ứng acid-base, có thể cho hoặc nhận proton. Trong phản ứng oxy hóa khử, nếu phân tử nước tham gia vào phản ứng:

$$2H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$$

Sẽ giải phóng ra khí H_2 và O_2 thóat ra khỏi dung dịch. Cho nên trong các phản ứng này người ta tìm ra cách tránh quá trình oxy hóa hoặc khử nước.

4.6. CÂN BẰNG HÒA TAN KẾT TỦA

4.6.1. Quy tắc tích số tan

Khi hòa tan một muối là chất điện ly mạnh ít tan vào nước, thì do tương tác giữa các phân tử lưỡng cực của nước với các ion nằm trên bề mặt của mạng lưới tinh thể của muối mà các ion sẽ chuyển vào dung dịch và tồn tại dưới dạng ion hydrat hóa, và cuối cùng sẽ xuất hiện cân bằng động giữa pha rắn và các ion của nó nằm trong dung dịch. Để đặc trưng cho độtan c ủa các muối này, người ta thường dùng hằng sốcân b ằng K_s còn gọi là tích sốtan (T_{AmBn}) của chất điện ly ít tan.

$$A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-} \qquad (4.62)$$

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng (4.62) ta có:

$$K_s = \frac{(A^{n+})^m (B^{m-})^n}{(A_mB_n)} \qquad (4.63)$$

Giảthi ết chất rắn ởtr ạng thái tinh thểhoàn h ảo nguyên chất đểcó thểch ấp nhận làm trạng thái tiêu chuẩn, nghĩa là $(A_mB_n) = 1$ thì biểu thức (4.63) sẽcó d ạng:

$$K_s = (A^{n+})^m (B^{m-})^n = T_{AmBn} \qquad (4.64)$$

Trong biểu thức (4.64) hằng sốcân b ằng K_s được ký hiệu bằng tích số tan (T). Như vậy, ở m ột nhiệt độ không đổi và trong dung môi xác định, tích sốho ạt độcác ion trong dung d ịch bão hòa của muối ít tan là giá trị không đổi và bằng tích sốtan.

Nếu biểu diễn dưới dạng nồng độthì bi ểu thức tích sốtan có d ạng:

$$[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n f_A^m f_B^n = T_{AmBn} \quad (4.65)$$

Trong các dung dịch của muối ít tan không chứa các chất điện ly phụ và thường có độtan (S) bé và ta có th ểcoi các h ệs ốho ạt độ$f_i = 1$, vì vậy biểu thức tích sốtan có d ạng gần đúng:

$$T_{AmBn} = [A^{n-}]^m[B^{m+}]^n \quad (4.66)$$

Giá trịtích s ố tan thay đổi tùy theo bản chất của chất tan, bản chất của dung môi và nhiệt độ.

Dung dịch trong đó đã có thiết lập cân bằng giữa pha rắn và các ion của chất ít tan được gọi là dung dịch bão hòa. Như vậy, trong dung dịch bão hòa tích sốion b ằng tích sốtan.

Trong dung dịch chưa bão hòa tích số ion bé hơn tích số tan và tướng rắn còn có thể tan thêm được nữa.

Ngược lại, trong dung dịch quá bão hòa tích sốion l ớn hơn tích số tan và để đạt tới trạng thái cân bằng thì một phần chất sẽtách ra kh ỏi dung dịch dưới dạng pha rắn. Đây cũng là điều kiện cần để có k ết tủa xuất hiện.

4.6.2. Tính độ tan từ tích số tan

Trong trường hợp đơn giản khi trong hệ chỉ có cân bằng duy nhất giữa pha rắn và dung dịch bão hòa thì có thể tính toán trực tiếp độ tan (s) dựa vào định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho cân bằng đó.

Đối với muối A_mB_n có độtan s, ta có:

$$A_mB_{n(r)} \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-} \quad (4.67)$$

s ms ns

$$T_{AmBn} = [A^{n-}]^m[B^{m+}]^n = (ms)^m(ns)^n = m^m n^n s^{m+n}$$

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^m n^n}} \quad (4.68)$$

Ví dụ 4.42

Tính độ tan của $BaSO_4$ trong nước nguyên chất, biết tích sốtan c ủa nó ở 20^0C là 10^{-10}.

Giải

$s = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ M

Áp dụng: Tính độ tan của $Ca_3(PO_4)_2$ trong nước, biết tích số tan của nó ở 20 ^{0}C là $3{,}16.10^{-33}$, (Đs: $1{,}26.10^{-7}$M).

Ví dụ 4.43

Tính độ tan của $BaSO_4$ trong dung dịch $BaCl_2$ 10^{-2} M ở 20 ^{0}C.

Giải

Các quá trình:

$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$

$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$

NĐ ban đầu 10^{-2} 0

NĐ cân bằng $10^{-2} + s$ s

Theo quy tắc tích số tan:

$s(s + 10^{-2}) = T$

Khi $s << 10^{-2}$ ta có: $s = T/10^{-2} = 10^{-8}$.

So sánh các kết quả tính được ở ví dụ 4.42 và 4.43 cho thấy độ tan của $BaSO_4$ giảm xuống khi có mặt của lượng dư Ba^{2+}. Đó là do cân bằng hòa tan của $BaSO_4$ chuyển dịch theo chiều phải sang trái khi có mặt các ion cùng tên (Ba^{2+} hay SO_4^{2-}).

4.6.3. Sự kết tủa hoàn toàn

Trong thực tế phân tích, chúng ta thường phải làm kết tủa hoàn toàn một ion nào đó nhằm mục đích tách nó ra khỏi các ion khác có trong dung dịch, hoặc để định lượng ion đó. Bởi vì không có kết tủa nào là tuyệt đối không tan, vì vậy cụm từ "làm kết tủa hoàn toàn" chỉ có tính chất tương đối. Khi tiến hành tách phân tích, một ion nào đó được coi là đã bị kết tủa hoàn toàn nếu lượng của nó còn lại trong dung dịch chỉ nằm trong giới hạn độ chính xác của phép cân (ví dụ từ 0,1 – 0,2 mg). Đối với các mục đích phân tích, thông thường thì phép làm kết tủa được coi là hoàn toàn khi nồng độ của ion cần tách còn lại trong dung dịch khoảng từ 10^{-5}M trở xuống.

Dưới đây, ta sẽ xét đến một số yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến việc làm kết tủa hoàn toàn.

4.6.3.1. Ảnh hưởng của lực ion

Khi đưa một chất điện ly vào dung dịch có cân bằng kết tủa hòa tan và các chất này không có phản ứng hóa học với ion tạo nên kết tủa, mà chỉ làm tăng lực ion của dung dịch, thì độ tan tăng lên. Nguyên nhân làm tăng độ tan là do hệ số hoạt độ trung bình giảm xuống.

Chẳng hạn, trong dung dịch KNO_3 0,01M độ tan của AgCl tăng khoảng 12%, còn của $BaSO_4$ tăng khoảng 70% (vì hoạt độtrung bình $f_{2\pm}$ giảm nhiều hơn so với $f_{1\pm}$).

4.6.3.2. Ảnh hưởng của ion cùng tên

Nếu đưa một ion giống thành phần của kết tủa (ion cùng tên) vào dung dịch có cân bằng kết tủa hòa tan thì cân bằng chuyển dịch vềphía tạo kết tủa:

$$\downarrow A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n-} + nB^{m+}$$

Sựchuy ển dịch đó đảm bảo cho tích số tan không đổi. Vì vậy, độ tan của A_mB_ns ẽgi ảm.

Ví dụ 4.44

Tính độ tan của AgCl trong nước, trước và sau khi thêm dung dịch HCl vào để có nồng độ Cl^- là 10^{-2} M, bi ết tích số tan của AgCl ở 20 ^{0}C là $1{,}82.10^{-10}$.

Giải

$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

s s s

Kết tủa AgCl có $T_{AgCl} = 1{,}82.10^{-10}$ độtan s s ẽlà:

$s = \sqrt{1{,}82.10^{-10}} = 1{,}35.10^{-5}$

Nếu thêm HCl đểcó $[Cl]^- = 10^{-2}$M thì:

$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

s s $10^{-2} + s$

vì $s << 10^{-2}$nên:

$[Ag]^+ = s = 1{,}82.10^{-10}/10^{-2} = 1{,}82.10^{-8}$ M

Độtan của AgCl đã giảm đi $\frac{1{,}35.10^{-5}}{1{,}82.10^{-8}} = 742$ l ần

Nếu ion cùng tên tạo phức được với kết tủa thì độtan của kết tủa sẽ tăng lên (xem phần Ảnh hưởng của sựt ạo phức).

4.6.3.3. *Ảnh hưởng của pH dung dịch*

Độ tan của kết tủa A_mB_n sẽ tăng lên nếu như các ion của kết tủa (cation A và anion B) phản ứng với các ion H^+ hoặc OH^- trong dung dịch. Chẳng hạn:

- Ion H^+ tác dụng với ion A^{n-} tạo thành các acid HA, H_2A,…, H_nA.

- Ion OH^- kết hợp với ion B^{m+} tạo thành phức hydroxo: B(OH), $B(OH)_2$,… $B(OH)_m$.

Do tác động của 2 nhóm phản ứng trên, nên tổng nồng độ của các dạng ion và phân tử hòa tan trong dung dịch liên quan đến 2 ion (A^{n-} và B^{m+}) tăng lên.

4.6.3.4. *Ảnh hưởng của sự tạo phức*

Quá trình tạo phức có thể làm tăng độ tan của kết tủa trong dung dịch. Thường gặp 2 trường hợp:

(1) Tạo phức với chất lạ

Giả sử có kết tủa M_mA_n

$$\downarrow M_mA_n \rightleftharpoons mM + nA$$

Một ion đưa từ ngoài, tác dụng với cation kim loại tạo phức ML, ML_2,... ML_p, kết quả nồng độ ion kim loại tự do giảm xuống nên làm tăng khả năng hòa tan kết tủa.

(2) Tạo phức với ion kết tủa

Nhiều thuốc thử kết tủa, lúc cho dư làm kết tủa tan ra. Ví dụ:

Các hydroxide lưỡng tính như $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$

$$\downarrow Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$$

Các halogenua

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$$

$$\downarrow HgI_2 + 2I^- \rightarrow HgI_4^{2-}$$

Như vậy, khi cho thuốc thử tạo kết tủa vào dung dịch, nồng độ ion được kết tủa sẽ giảm dần rồi đạt cực tiểu. Nếu thêm tiếp thuốc thử độ tan của ion này lại tăng lên.

4.6.3.5. *Ảnh hưởng của phản ứng oxy hóa khử*

Khi kết tủa có tích số tan quá thấp thường, rất khó làm tăng độ tan của chúng thông qua phản ứng acid base hoặc tạo phức. Trong trường hợp này, người ta thường dùng phản ứng oxy hóa khử.

Chẳng hạn, các kết tủa sulfide kim loại như HgS, CuS, PbS được hòa tan bằng cách đun nóng với dung dịch HNO_3 đặc.

$$3CuS\downarrow + 8HNO_3 \rightleftharpoons 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

HNO_3 đã oxy hóa S^{2-} thành S^0 làm chuyển dịch cân bằng, kết tủa CuS được chuyển thành $Cu(NO_3)_2$ hòa tan.

4.6.4. Sự hình thành kết tủa

4.6.4.1. Quá trình kết tủa

Chúng ta khảo sát quá trình kết tủa của một muối đơn giản AB từ các ion A^- và B^+ trong dung dịch. Các ion này có đường kính cỡ vài angstrom (1A°= 0,1 nm). Khi tích số các ion vượt quá tích số tan T_{AB}, A^- và B^+ liên kết tạo ra mạng tinh thể lớn dần và lắng xuống đáy bình do trọng lực. Như vậy, các ion có kích thước 10^{-8} cm lớn dần lên vượt qua kích thước hạt keo tạo ra kết tủa cỡ trên 10^{-4} cm.

$$\underset{(10^{-8}\text{ cm})}{\text{Ion(dd)}} \rightleftharpoons \underset{(10^{-7}\text{-}10^{-4}\text{ cm})}{\text{Hạt keo}} \rightleftharpoons \underset{(>10^{-4}\text{ cm})}{\text{Kết tủa}}$$

Sự thay đổi kích thước này được xác định bởi tốc độ của 2 quá trình: sự hình thành mầm tinh thể và sự lớn lên của mầm.

Mầm tinh thể tạo ra đầu tiên có kích thước rất nhỏ. Thời gian hình thành mầm phụ thuộc vào bản chất của kết tủa.

Ví dụ: với kết tủa AgCl, mầm tinh thể tạo ra ngay khi cho Ag^+ vào dung dịch chứa ion Cl^-, với kết tủa $BaSO_4$ thì ngược lại, mầm tạo tinh thể ra rất chậm mặc dù 2 kết tủa này có T xấp xỉ nhau. Mầm tinh thể tạo ra đầu tiên trở thành trung tâm để các ion trong dung dịch tiếp tục kết tủa trên bề mặt, biến mầm thành hạt to hơn có cấu trúc mạng tinh thể chi ều.

Weimann (1923) lần đầu tiên nghiên cứu ảnh hưởng của thuốc thử lên tốc độ kết tủa và kích thước hạt. Tác giả đã đưa ra khái niệm độ quá bão hòa tương đối. Đại lượng này được tính theo công thức:

$$\text{Độ quá bão hòa tương đối} = \frac{Q-S}{S} \qquad (4.69)$$

Trong đó: Q: nồng độ toàn phần (mol/l) của thuốc thử cho vào nhau trong dung dịch.

S: độ tan của kết tủa.

Khi hình thành kết tủa, mỗi lần cho thuốc thử vào dung dịch sẽ gây ra trạng thái quá bão hòa tức thời (nghĩa là Q > S). Nếu độ quá bão hòa càng lớn, số mầm tạo ra càng nhiều, kết tủa có xu hướng tạo thành hạt keo. Nếu thông số này càng bé, số mầm tạo ra càng ít nên các mầm càng có xu

hướng phát triển thành hạt lớn, tạo kết tủa tinh thể. Thực tế đây là một quá trình phức tạp. Thông số độquá bão hòa mang tính ch ất định tính. Tác giả kết luận rằng: kết tủa có tích sốtan càng bé càng d ễt ạo ra hạt keo.

4.6.4.2. Các loại kết tủa

Như trên đã nói, nếu cho thuốc thửnhi ều vào dung dịch, các mầm tinh thểt ạo ra ồ ạt, chưa kịp lớn lên thành hạt to đã tập hợp ngay thành kết tủa. Do quá trình tập hợp quá nhanh, các ion được sắp xếp một cách hỗn độn, không định hướng. Điều này dẫn đến kết tủa không có hình dạng nhất định, nên gọi là *kết tủa vô định hình*. Loại kết tủa này thường được hình thành khi kết tủa có độtan nh ỏ(S nh ỏ nên độquá bão hòa c ủa dung dịch quá lớn). Kết tủa sulfide và hydroxide của các kim loại nặng thuộc loại này.

Có trường hợp cho thuốc thửvào dung d ịch, các mầm được tạo ra từt ừ. Các mầm này có cơ hội phát triển thành hạt to. Các ion được sắp đặt trên mầm tinh thểcó hình d ạng xác định. Vì vậy được gọi là *kết tủa tinh thể*.

Tuy nhiên, ranh giới giữa 2 loại kết tủa không rõ ràng. Bên cạnh yếu tốb ản chất của chất kết tủa, sựhình thành d ạng kết tủa này hay dạng kết tủa khác còn phụthu ộc cả vào điều kiện kết tủa. Đểcó k ết tủa hạt to người ta chọn điều kiện sao cho độquá bão hòa là c ực tiểu (tức là tăng S và giảm Q). Cụth ểlà:

- Tiến hành kết tủa từdung d ịch loãng.

- Cho thuốc thửk ết tủa vào dung dịch từt ừvà khu ấy đều dung dịch đểlàm gi ảm độquá bão hòa c ục bộ.

- Kết tủa ởpH th ấp nhất có thể và đun nóng với mục đích tăng độ tan S.

- Kết tủa trong môi trường đồng thểt ạo điều kiện lý tưởng làm giảm độquá bão hòa c ủa dung dịch. Trong trường hợp này thuốc thử không cho thẳng vào dung dịch mà tạo thành từt ừngay trong lòng dung dịch nhờph ản ứng hóa học đồng thể. Điều này tránh được hiện tượng dư thuốc thửluôn t ồn tại trong phương pháp kết tủa thông thường. Nhờk ết tủa trong môi trường đồng thể, độquá bão hòa r ất thấp nên có thểthu được kết tủa tinh thểcó c ấu trúc hoàn chỉnh ngay cảv ới những kết tủa vốn là kết tủa vô định hình như hydroxide kim loại.

Chẳng hạn: Đểk ết tủa đồng thể hydroxide, người ta sửd ụng phản ứng thủy phân của urê:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3$$

NH_3 sinh ra làm tăng từ từ pH dung dịch, tạo kết tủa hydroxide kim loại. Người ta còn dùng một số thuốc thử khác như: diethyl oxalate $(C_2H_5)_2C_2O_4$; trimethyl phosphate $(CH_3)_3PO_4$ để kết tủa nhiều ion kim loại.

4.6.5. Keo và pepty hóa

4.6.5.1. Đặc điểm của hạt keo

- Keo là những tiểu phân có kích thước rất nhỏ khoảng từ 10^{-7} - 10^{-5} cm nằm trung gian giữa ion và kết tủa.

- Dung dịch keo là dung dịch có chứa những kết tủa có kích thước bé phân tán và bền, những hạt keo này gây trở ngại rất lớn vì chúng không lọc được và dễ bị nhiễm bẩn.

- Dung dịch keo có khả năng khuếch tán kết tủa.

- Hạt keo chuyển động không ngừng, hỗn loạn nhưng sự chuyển động đó không làm cho chúng đông tụ lại để làm kết tủa to hạt và lắng xuống.

Để hiểu rõ bản chất của dung dịch keo nhằm mục đích xử lý chúng trong quá trình phân tích khối lượng, chúng ta cần phải nghiên cứu lý thuyết về dung dịch keo.

4.6.5.2. Sự hình thành dung dịch keo

Khảo sát quá trình tạo kết tủa AgCl từ dung dịch $AgNO_3$ với dung dịch NaCl.

Khi cho từng giọt dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch NaCl, các hạt keo đầu tiên xuất hiện, đó là các hạt vi tinh thể $(AgCl)_m$. Nếu lượng $AgNO_3$ cho vào tương đương với lượng NaCl trong dung dịch, ta sẽ thu được kết tủa tinh thể. Các hạt keo có kích thước bé, tổng diện tích bề mặt lớn, dẫn tới năng lượng bề mặt cao. Do đó, sự hấp phụ bề mặt xảy ra và ưu tiên đối với ion giống thành phần kết tủa. Nếu trong dung dịch có thừa ion Ag^+ hoặc ion Cl^- thì các vi tinh thể ban đầu sẽ hấp phụ ưu tiên chúng tạo ra những lớp ion hấp phụ, còn gọi là lớp sơ cấp. Lớp này sẽ hút các ion trái dấu trong dung dịch để tạo ra lớp ion đối hấp phụ gọi là lớp thứ cấp. Đương nhiên lớp thứ cấp kết hợp với nhân (tức vi tinh thể đầu tiên) lỏng lẻo hơn nhiều so với lớp sơ cấp. Hai lớp này tạo ra lớp điện kép bao quanh nhân tạo thành tiểu phân keo. Các tiểu phân keo mang điện tích cùng dấu nên đẩy nhau, ngăn cản các tiểu phân keo kết hợp với nhau tạo thành hạt lớn.

Muốn các tiểu phân keo đông tụ, cần làm mất điện tích của lớp sơ cấp.

Sơ đồ tiểu phân keo cho hai trường hợp:

Khi dư Cl^-

$$[(AgCl)_m \quad nCl^- \quad (n-x)\ Na^+]^{x-}$$

nhân lớp sơ cấp lớp thứ cấp

Khi dư Ag^+

$$[(AgCl)_m \quad nAg^+ \quad (n-x)\ NO_3^-]^{x+}$$

nhân lớp sơ cấp lớp thứ cấp

Như vậy trong cả hai trường hợp: Khi có dư Ag^+ và Cl^- hạt keo đều mang điện và bao bọc bởi một lớp ion cùng dấu và tạo ra tương tác đẩy.

Tạo kết tủa keo là điều bất lợi trong phương pháp khối lượng do các hạt keo không bị lắng khi ly tâm và lọt qua giấy lọc thường. Do đo, để chuyển dung dịch keo sang trạng thái kết tủa đòi hỏi phải thực hiện đông tụ keo (keo tụ) bằng nhiều cách, trong đó cho thêm vào dung dịch keo các chất điện ly thích hợp như HCl, NH_4NO_3,... để trung hòa điện tích của tiểu phân keo là phương pháp đơn giản, được sử dụng nhiều. Mặt khác, cần đun nóng dung dịch để tăng tốc độ di chuyển các hạt keo, làm tăng va chạm, từ đó tạo thành hạt lớn hơn và lắng xuống. Ngược lại, nếu muốn duy trì dung dịch keo bền vững cần cho thêm các chất bảo vệ. Các chất này duy trì điện tích tiểu phân keo ngăn cản quá trình đông tụ.

4.6.5.3. Sự pepty hóa

Pepty hóa là quá trình chuyển dung dịch keo đã đông tụ trở về trạng thái phân tán ban đầu. Hiện tượng này thường xảy ra khi người ta rửa keo đông tụ bằng nước cất thì dung dịch keo có khả năng tái tạo lại dạng keo ban đầu như khi chưa làm đông tụ. Rửa kết tủa không chỉ loại bẩn mà còn loại chất điện ly đã tạo nên sự đông tụ keo.

Nguyên nhân là do việc rửa kết tủa bằng nước đã làm cho nồng độ dung dịch chất điện ly mạnh giảm xuống ở bề mặt của hạt keo đông tụ, kéo theo sự tăng khoảng cách và làm cho hệ keo đã đông tụ bị tách ra ở trạng thái của các hạt keo ban đầu.

Để ngăn cản hiện tượng pepty hóa, người ta rửa kết tủa bằng dung dịch nước có pha chất điện ly mạnh, thường dùng các muối có mặt ion đồng dạng với kết tủa. Ví dụ rửa kết tủa AgCl bằng dung dịch nước có hòa tan NH_4Cl,…

4.6.6. Sự nhiễm bẩn kết tủa

Vấn đề nhiễm bẩn kết tủa là một vấn đề gây trở ngại rất lớn cho quá trình phân tích khối lượng. Sự nhiễm bẩn có rất nhiều nguyên nhân khách quan và chủ quan. Trong đó, chúng ta nghiên cứu kỹ nguyên nhân

khách quan dẫn đến sự nhiễm bẩn kết tủa. Để giải quyết vấn đề này cần phải có một hệ thống các định nghĩa rõ ràng, chủ yếu dựa trên hiện tượng thực nghiệm, trong đó người ta phân biệt 2 loại nhiễm bẩn lớn đó là sự cộng kết và sự kết tủa theo.

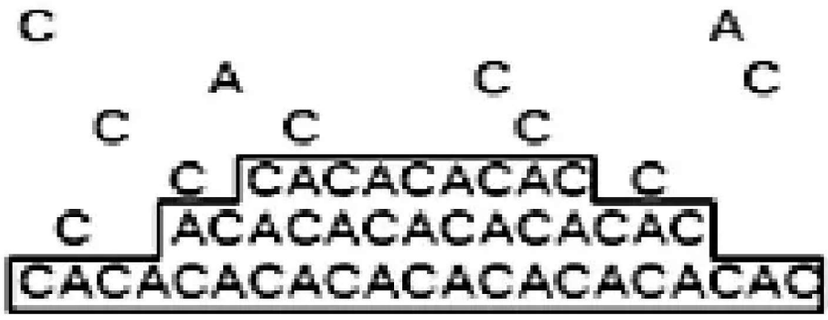
*4.6.**6.1. Sự cộng kết***

Hiện tượng này xảy ra khi kết tủa chính và tạp chất cùng kết tủa đồng thời.

Hiện tượng này được chia làm hai loại:

❖ *Sự cộng kết do hấp phụ bề mặt*

Nguyên nhân của hiện tượng hấp phụ bề mặt là do kết tủa có năng lượng tự do, nên nó có khả năng hấp phụ chất "bẩn" lên bề mặt. Các cấu tử lạ dạng ion bám lên trên bề mặt kết tủa, gây nhiễm bẩn khi kết tủa ở dạng keo hoặc vô định hình (do có diện tích bề mặt lớn). Quá trình hấp phụ bề mặt có tính chọn lọc, ưu tiên hấp phụ các ion có trong thành phần kết tủa hoặc những ion có cùng bán kính ion với kết tủa (Hình 4.5).



Hình 4.5: Cộng kết do hấp phụ bề mặt

Nguyên nhân này là do các ion nằm trên bề mặt của kết tủa chưa được cân bằng về trường lực, nên chúng có khuynh hướng tác dụng với ion ngược dấu.

Ví dụ: Kết tủa $BaSO_4$ ưu tiên hấp thụ ion Ba^{2+} nếu trong dung dịch có dư $BaCl_2$ và kết quả, kết tủa sẽ tích điện và dẫn đến có sự tương tác tĩnh điện với ion đối dấu làm cho kết tủa đó bị nhiễm bẩn.

Biện pháp hạn chế: tạo tinh thể to hơn, tiến hành ở nhiệt độ cao (quá trình giải hấp thu nhiệt), pha loãng dung dịch và thuốc thử để làm giảm nồng độ tạp chất, rửa kết tủa bằng dung dịch thích hợp.

❖ *Nội cộng kết*

Hiện tượng nội cộng kết gây nhiễm bẩn bên trong hạt kết tủa. Hiện tượng này xảy ra do các chất bẩn có thể thâm nhập vào bên trong kết tủa trong suốt quá trình làm kết tủa.

Hiện tượng này thường gặp theo hai cơ chế:

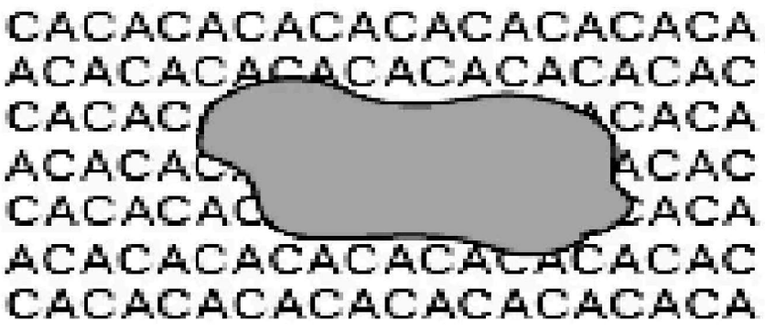
- *Cộng kết đồng hình:* các vị trí của ion là thành phần của kết tủa trong mạng lưới tinh thể bị thay thế bởi các ion khác có cùng điện tích và bán kính giống nhau hoặc gần giống nhau. Ví dụ, khi tạo kết tủa $BaSO_4$ có mặt Pb^{2+}, một số ion Ba^{2+} trong mạng lưới tinh thể $BaSO_4$ bị thay thế bởi một số ion Pb^{2+} theo cân bằng:

$$Ba^{2+}_{tt} + Pb^{2+}_{dd} \rightarrow Ba^{2+}_{dd} + Pb^{2+}_{tt}$$

Hình 4.6: Cộng kết đồng hình

Biện pháp hạn chế: kết tủa lại.

- *Cộng kết do sự hấp lưu:* tạp chất bị giữ trong kết tủa trong quá trình lớn lên của tinh thể kết tủa. Tạp chất bị cộng kết tập trung chủ yếu ở những chỗ khuyết tật của tinh thể kết tủa.



Hình 4.7: Cộng kết do sự hấp lưu

Biện pháp hạn chế: tạo kết tủa từ dd loãng, rót thêm từ từ thuốc thử, khuấy đều hoặc kết tủa từ môi trường đồng pha.

*4.6.**6.2. Sự kết tủa theo***

Còn có thể gọi là sự kết tủa sau, là hiện tượng khi dung dịch chứa hai ion có thể bị kết tủa cùng với một thuốc thử, nhưng có ion xảy ra với tốc độ nhanh và ion còn lại xảy ra với tốc độ chậm khi làm kết tủa riêng lẽ từng ion. Trong trường hợp cả hai ion cùng có mặt thì việc làm kết tủa chúng với một thuốc thử bao giờ cũng xảy ra hiện tượng kết tủa thứ nhất sẽ bị nhiễm bẩn bởi kết tủa thứ hai.

Ví dụ: ZnS không thể tạo thành trong dung dịch có nồng độ H^+ lớn (khoảng 0,1 – 0,2 M). Nhưng nếu có kết tủa HgS hoặc CuS ngâm lâu trong dung dịch chứa Zn^{2+} thì ZnS sẽ kết tủa theo. Nguyên nhân là kết tủa HgS hấp phụ các ion S^{2-} lên bề mặt của nó. Nồng độ ion S^{2-} trên bề mặt của HgS tăng nên tích số $[Zn^{2+}][S^{2-}]$ vượt quá T_{ZnS} nên kết tủa ZnS tạo thành trên bề mặt kết tủa HgS.

Tóm lại, cộng kết và kết tủa theo là những hiện tượng thường đi kèm với quá trình tạo kết tủa do nhiều nguyên nhân khác nhau. Tùy trường hợp cụ thể, áp dụng những biện pháp thích hợp nhằm giảm đến mức tối đa sai số do chúng gây ra.

Từ những vấn đề lý thuyết nêu ở trên chúng ta có nhận xét rằng: Mọi quá trình xảy ra trong phương pháp phân tích khối lượng đều là rất quan trọng, đặc biệt một số khâu như làm kết tủa, rửa kết tủa và quan trọng là làm thế nào thu được kết tủa chắc hạt, sạch, dễ lọc,… Để làm được điều đó cần phải nắm vững các lý thuyết như: chọn dung môi thích hợp, thuốc thử đặc trưng, nồng độ của dung dịch, pH thích hợp và điều đặc biệt là phải biết xử lý các hiện tượng như: tạo dung dịch keo, sự pepty hóa,… trong đó, vấn đề nhiễm bẩn là một trong những khâu quan trọng vì nó ảnh hưởng đến kết quả của quá trình phân tích.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

4.1. Phân biệt hoạt độ và hệ số hoạt độ.

4.2. Một dung dịch nước có HNO_2 0,120 M và NaCl 0,050 M hòa tan. Hãy dùng hoạt độ, tính toán pH của dung dịch này, biết hằng số K của HNO_2 là 5.10^{-4}.

Cân bằng acid - base

4.3. Tính pH của dung dịch các chất có nồng độ 0,060 M:

a. Hydrosulfic

b. Acid malonic

c. Natri sulfic

d. Ethylendiamin

4.4. Tính pH của dung dịch các chất có nồng độ 0,040 M:

a. Natri hydrosulfide

b. Natri hydrooxalat

c. Natri sulfide

d. Ethylendiamin hydroclorid ($NH_2C_2H_4NH_3Cl$)

4.5. Tính pH của dung dịch có hai chất hòa tan:

a. HCl 0,010 M và acid piric 0,020 M

b. HCl 0,010 M và acid benzoic 0,020 M

c. NaOH 0,010 M và Na_2CO_3 0,10 M

d. NaOH 0,010 M và NH_3 0,10 M

4.6. Tính pH của dung dịch có hai chất hòa tan:

a. H_3AsO_4 0,050 M và NaH_2AsO_4 0,020 M

b. NaH_2AsO_4 0,030 M và Na_2HAsO_4 0,050 M

c. Na_2CO_3 0,060 M và $NaHCO_3$ 0,030 M

d. H_3PO_4 0,040 M và NaH_2PO_4 0,02 M

e. NaHSO4 0,05 M và Na_2SO_4 0,040 M (H_2SO_4 có $K_2 = 1,2.10^{-2}$)

4.7. Tính pH của dung dịch khi trộn 50,0 ml dung dịch NaH_2PO_4 có nồng độ mol 0,20 M với:

a. 50,0 ml dung dịch HCl 0,120M.

b. 50,0 ml dung dịch NaOH 0,120M.

4.8. M ô tả cách điều chế 1,00 lít dung dịch có pH 9,60 từ dung dịch $Na_2CO_3$0,30 M và HCl 0,20 M.

4.9. Cần thêm bao nhiêu gam $Na_2HPO_4.2H_2O$ vào 400,0 ml dung dịch H_3PO_4 0,200 M để được dung dịch có pH 7,30.

4.10. Tính nồng độ cân bằng các cấu tử và pH của dung dịch chứa $NaHSO_4$0,05 M và $Na_2SO_4$0,01 M.

4.11. Tính pH của dung dịch được điều chế bằng cách cho 1,23g 2-nitrophenol (139,11 g/mol) vào 0,25 lít nước.

4.12. Chất nào sao đây thích hợp để điều chế dung dịch đệm với pH = 9. Giải thích?

a. NH_3($K_b = 1{,}76.10^{-5}$)

b. $C_2H_5NH_2$($K_b = 3{,}99.10^{-10}$)

c. N_2HNH_2 ($K_b = 1{,}05.10^{-6}$)

d. C_5H_6N ($K_b = 1{,}68.10^{-9}$)

4.13. Một dung dịch đệm được điều chế bằng cách trộn lẫn 0,100 mol acid yếu HA ($K_a = 1{,}00.10^{-5}$) với 0,050 mol base liên hợp Na^+A^- trong 1,00 lít. Tính pH.

4.14. Cho acid diprotic (H_2A) có $K_1 = 1{,}00.10^{-4}$ và $K_2 = 1{,}00.10^{-8}$. Tìm pH và nồng độ H_2A, HA^- và A^{2-} trong các trường hợp sau:

a. H_2A0,100 M

b. NaHA 0,100 M

c. Na_2A0,100 M

4.15. Cho acid malonic $CH_2(COOH)_2$ viết tắt là H_2M. Tìm pH và nồng độ của H_2M, HM^- và M^{2-} trong các trường hợp.

a. H_2M0,100 M

b. NaHM 0,100 M

c. Na_2M0,100 M

4.16. Tính pH của dung dịch piperazine 0,300 M, tính nồng độ các dạng ion của piperazine trong dung dịch này?

4.17. Tính nồng độ H^+, H_2A, HA^- và A^{2-} trong dung dịch monosodium oxalate (NaHA) 0,0100 M.

4.18. Tính pH của các dung dịch:

a. HBr $1{,}0.10^{-8}$ M.

b. $H_2SO_4$1,0.10 $^{-8}$ M (H_2SO_4phân ly hoàn toàn đến $2H^+$).

4.19. pH của dd o-cresol 0,010 M, tại 25^0C là 6,16. Tìm pK_a của acid này.

4.20. Tìm pH và nồng độ của $(CH_3)_2N$ và $(CH_3)_3NH^+$ trong dung dịch trimethylamine 0,060 M.

4.21. Tìm pH của 0,050 NaCN.

4.22. Viết phương trình phân ly của acid formic. Tính thương số của [HCOO-]/[HCOOH].

a. Khi pH = 3,00

b. Khi pH = 3,744

c. Khi pH = 4,000

4.23. a. Tính thương số của $[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$ trong dung dịch KH_2PO_4 0,0500 M.

b. Tìm thương số của $[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$ trong dung dịch K_2HPO_4 0,0500 M.

4.24. a. Lựa chọn hai chất nào để điều chế dung dịch đệm pH =7,45 từ các chất sau: H_3PO_4 (M=98,00 g/mol), NaH_2PO_4 (M=119,98 g/mol), Na_2HPO_4(M=141,96 g/mol), Na_3PO_4(M=163,94).

b. Cần bao nhiêu gam của mỗi chất để điều chế 1,00 lít dung dịch đệm có pH bằng 7,45 biết tổng nồng độ các dạng ion phosphate là 0,0500 M.

c. Đề xuất một cách khác để điều chế dung dịch đệm trong câu b.

4.25. a. Tính pH của dung dịch (dung dịch A) chứa NH_3 0,200M và NH_4Cl 0,300 M biết hằng số K_a của NH_4^+ là $5,70.10^{-10}$.

b. pH sẽ thay đổi như thế nào khi thêm vào 400 ml dung dịch A.

(1) 100 ml NaOH 0,0500 M.

(2) 100 ml HCl 0,0500 M.

4.26. Tình bày cách pha chế 1 lít dung dịch đệm:

a. Có pH = 9,60 từ $Na_2CO_3$0,300M và HCl 0,200M.

b. Có pH 7,00 từ dung dịch $H_3PO_4$0,200 M và NaOH 0,160 M.

Cân bằng tạo phức

4.27. Cho biết các đặc điểm của phản ứng complexon. Từ đó, hãy rút ra những điều kiện trong phương pháp chuẩn độ complexon.

4.28. Viết phương trình hóa học và hằng số cân bằng từng nấc của: $Ni(SCN)_3$, $Cd(NH_3)_4$.

4.29. Hòa tan 1,62 g KCN vào nước thành 550,0 ml. Hãy tính:

a. Nồng độ mol của KCN.

b. Độ chuẩn của dung dịch này theo ion Ag+ (phản ứng tạo thành $Ag(CN)_2$): mg Ag+/ml.

c. Độ chuẩn theo Cu_2O: mg Cu_2O/ml (tạo thành $Cu(CN)_2$).

Cho biết M_{KCN}= 65; M_{Ag} = 108; M_{Cu2O}= 143.

4.30. Hòa tan 3,853g complexon III ($Na_2H_2Y.2H_2O$) thành 1,000 lít dung dịch. Tính nồng độ mol của dung dịch biết độ ẩm dư của muối này là 0.3%.

4.31. Tính hằng số biểu kiến β' của phức Mn^{2+} với EDTA ở 3 giá trị pH sau:

a. 6 b. 8 c. 10

4.32. Tính lgβ' của phức Sr^{2+} với EDTA ở 3 pH:

a. 7 b. 9 c. 11

4.33. Tính nồng độ cân bằng của ion CN^- tự do trong phức:

a. $K_2Ag(CN)_2$ 0,10M biết $lg\beta_2$= 20.

b. $K_4Fe(CN)_6$ 0,10M biết $lg\beta_6$=37.

4.34. Ý nghĩa của $\alpha_{Y^{4-}}$? Tính $\alpha_{Y^{4-}}$ của EDTA tại (a) pH = 3,50, (b) pH = 10,50

4.35. a. Tính hằng số bền điều kiện của $Mg(EDTA)^{2-}$ tại pH = 9,00.

b. Tính nồng độ tự do của Mg^{2+} trong dung dịch $Na_2[Mg(EDTA)]$ 0,050M tại pH = 9.

Cân bằng oxy hóa – khử

4.36. Cân bằng các phương trình phản ứng sau (nếu cần thêm H^+, OH^- hoặc H_2O):

a. $Fe^{2+} + UO_2^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + U^{4+}$

b. $Cr_2O_7^- + I^- \rightarrow I^{3-} + Cr^{3+}$

c. $H_2O_2 + Ce^{4+} \rightarrow O_2 + Ce^{3+}$

d. $IO_3^- + I^- \rightarrow I_2$ (rắn)

4.37. Chỉ rõ chất oxy hóa và chất khử ở phía trái của mỗi phương trình phản ứng ở 4.36 Viết phương trình cân bằng cho mỗi bán phản ứng.

4.38. Tính hằng số cân bằng K cho mỗi phản ứng ở 4.36

4.39. Cân bằng các phương trình phản ứng sau (viết các bán phản ứng để xác định hệ số cho các chất):

a. $KMnO_4 + C_6H_6O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + C_6H_4O_2 + K_2SO_4 + H_2O$

b. $CuC_2O_4 + KIO_3 + HCl + KI \rightarrow CuI + CO_2 + KCl + H_2O$

c. $HIO_3 + FeI_2 + HCl \rightarrow FeCl_3 + ICl + H_2O$

d. $CuSCN + KIO_3 + HCl \rightarrow CuSO_4 + KCl + HCN + ICl + H_2O$

4.40. Tra thế E_0. Dự đoán chiều và cân bằng của các phản ứng:

a. $H_2C_2O_4 + KMnO_4$

b. $O_2 + KBr$

c. $Br_2 + O_2$

d. $I_2 + S_2O_3^{2-}$

Tính hằng số cân bằng K (nếu có) cho phản ứng.

4.41. Người ta cho khí Clo sục qua 3 bình nối tiếp nhau, mỗi bình đựng 1 chất: NaF, Kbr, NaI. Viết phản ứng và tính hằng số cân bằng của phản ứng đó.

4.42. Nêu đặc điểm, điều kiện, ứng dụng của phương pháp pemanganate và phương pháp iod.

4.43. a. Nêu hai kỹ thuật chuẩn độ thường được sử dụng trong chuẩn độ iod.

b. Iod luôn được sử dụng trong dung dịch chứa I^- dư?

c. Liệt kê các điều kiện khi chuẩn độ iod.

4.44. Viết các bán phản ứng của MnO_4^- (vai trò chất oxy hóa) trong các môi trường:

a. pH = 0; b. pH = 8; c. pH = 15;

4.45. Cho các thế khử sau:

$I_2(r) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ $E^0 = 0{,}535$ V

$I_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ $E^0 = 0{,}620$ V

$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$ $E^0 = 0{,}535$ V

a. Tính hằng số cân bằng của cân bằng: $I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

b. Tính hằng số cân bằng của cân bằng: $I_2(s) + I^- \rightleftharpoons I_3$

c. Tính độ tan của I_2 trong nước (g/l)

Cân bằng hòa tan kết tủa

4.46. Nêu nguyên tắc của phương pháp phân tích khối lượng. Phân loại các phương pháp phân tích khối lượng.

4.47. Trình bày các giai đoạn tiến hành phân tích khối lượng. Nêu cách tính kết quả.

4.48. Kể vài ứng dụng của phương pháp phân tích khối lượng trong hóa học và thực phẩm.

4.49. Nêu nguyên nhân làm bẩn kết tủa và cách xử lý. Giải thích sự hình thành hai loại kết tủa: tủa tinh thể và tủa vô định hình.

4.50. Tính chất của dung dịch keo. Ý nghĩa thực tế của hiện tượng đông tụ và pepty hóa.

4.51. Phân biệt quá trình cộng kết tủa và kết tủa keo. Cần làm gì để tránh nhiễm bẩn kết tủa do hiện tượng cộng kết và kết tủa theo.

4.52. Tại sao trong phân tích khối lượng người ta lại làm kết tủa Calcium bằng $(NH_4)_2C_2O_4$ mà không dùng $Na_2C_2O_4$? Làm kết tủa Ag^+ bằng NaCl tốt hơn hay bằng HCl tốt hơn? Trong trường hợp nào sau đây thì sự mất mát khi rửa kết tủa CaC_2O_4 là lớn nhất và trong trường hợp nào thì nhỏ nhất:

a. 100 ml nước.

b. 100 ml $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1 M.

c. 500 ml nước.

Chương V
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

MỤC TIÊU

- ***Trình bày được nội dung, phân loại và các động tác chính của phương pháp phân tích trọng lượng.***
- ***Đánh giá được ưu nhược điểm của phương pháp.***
- ***Tính toán được các được kết quả sau khi phân tích khối lượng.***

5.1. NỘI DUNG CỦA PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Phân tích khối lượng (hay còn được gọi là phương pháp khối lượng, phương pháp trọng lượng) là một trong những phương pháp quan trọng của phân tích định lượng. Nó đóng vai trò to lớn trong việc thiết lập các định luật thành phần không đổi, tỷ lệ bội số, định luật tuần hoàn,… Phân tích khối lượng được ứng dụng để xác định thành phần h óa học của những đối tượng tự nhiên và kỹ thuật, của các loại đất đá, nham thạch, các quặng, khoáng vật, kim loại, hợp kim, các silicat và các chất vô cơ, hữu cơ khác.

Phân tích khối lượng là một phương pháp dựa trên sự đo chính xác khối lượng của chất cần xác định, hoặc của thành phần nó được tách ra ở dạng tinh khiết hóa học, hoặc dưới dạng hợp chất thích hợp (có thành phần không đổi, biết chính xác). Ưu điểm của phương pháp là có độ chính xác rất cao (có khả năng đạt tới 0,01%, thậm chí cao hơn nữa), tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này là thao tác phức tạp, mất nhiều thời gian, điều này làm cho phương pháp bị hạn chế khi đưa vào sử dụng trong thực tế.

Có thể thấy rõ điều này qua các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 5.1

Cách xác định lượng chất rắn tan trong nước uống.

Giải

Xác định lượng chất rắn tan trong nước uống là một tiêu chuẩn quan trọng để đánh giá chất lượng nước uống.

Lấy chính xác 50 ml nước cần xác định lượng chất rắn hòa tan cho vào

một cốc đã có khối lượng chính xác, rồi bốc hơi nước cho đến khô, sau đó cân lại cốc. Hiệu số khối lượng của cốc sau khi bốc hơi nước và cốc ban đầu cho ta biết được lượng chất rắn đã hòa tan trong thể tích nước đã lấy.

5.2. PHÂN LOẠI - NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP

Phân tích khối lượng là phương pháp định lượng cấu tử X dựa trên phép đo khối lượng. Cơ sở của phương pháp này là dựa vào hai định luật: định luật thành phần không đổi và quy tắc đương lượng.

Có thể chia tất cả phương pháp phân tích khối lượng thành ba nhóm lớn: phương pháp tách, phương pháp chưng cất và phương pháp kết tủa.

5.2.1. Phương pháp tách

Nguyên tắc của phương pháp này là cấu tử cần xác định được tách ra từ chất phân tích dưới dạng tự do và được cân trên cân phân tích.

Ví dụ: Khi hòa tan một lượng cân chính xác hợp kim (có chứa vàng) bằng nước cường thuỷ, người ta thu được dung dịch có chứa các ion kim loại. Thêm hydrogen peroxide (H_2O_2) vào dung dịch thu được, H_2O_2 sẽ khử ion vàng đến vàng kim loại, trong khi các ion còn lại không bị ảnh hưởng. Tất cả vàng được tách ra khỏi dung dịch, sau đó lọc, rửa sạch rồi đem sấy hoặc nung để đuổi các tạp chất dễ bay hơi, để nguội và đem cân chính xác trên cân phân tích và cuối cùng tính toán hàm lượng vàng chứa trong mẫu.

Cũng có thể định lượng các kim loại bằng phương pháp điện phân.

5.2.2. Phương pháp chưng cất

Nguyên tắc của phương pháp này là người ta chưng cất một cách định lượng cấu tử cần xác định dưới dạng hợp chất bay hơi. Phần cần xác định được tách ra bằng cách đốt nóng chất phân tích tạo sản phẩm bay hơi.

Phương pháp này có thể tiến hành trực tiếp hoặc gián tiếp:

Phương pháp trực tiếp: chất bay hơi cần xác định được hấp thụ vào một chất hấp thụ thích hợp, dựa vào sự tăng khối lượng chất hấp thụ người ta tính được khối lượng chất cần xác định.

Ví dụ: Xác định lượng CO_2 trong đá vôi, bằng cách phân huỷ đá vôi với acid.

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Mẫu này được phân huỷ trong thiết bị đặc biệt, kín để không cho thoát khí CO_2 ra ngoài. Dẫn toàn bộ CO_2 sục vào bình đựng hỗn hợp rắn vôi xút (CaO + NaOH).

Bằng cách tính độ tăng khối lượng của bình đựng (CaO + NaOH) ta tính được lượng CO_2.

Phương pháp gián tiếp: Phương pháp này xác định khối lượng của cặn còn lại sau khi cho bay hơi, từ đó suy ra khối lượng của chất đã bay hơi. Phương pháp này thường được dùng để xác định độ ẩm, xác định lượng nước kết tinh,…

Ví dụ: Tính số phân tử H_2O kết tinh trong $BaCl_2.nH_2O$ bằng cách sấy khô.

$$BaCl_2.nH_2O \xrightarrow{t^0C} BaCl_2 + nH_2O$$

Sấy đến khối lượng không đổi ta sẽ tính được thành phần của H_2O trong $BaCl_2.nH_2O$.

5.2.3. Phương pháp kết tủa

Nguyên tắc của phương pháp này là tiến hành kết tủa cấu tử cần xác định bằng phản ứng hóa học dưới dạng hợp chất ít tan có thành phần xác định nghiêm ngặt.

Để xác định khối lượng của cấu tử M có trong đối tượng phân tích X, người ta tách M ra khỏi cấu tử khác dưới dạng hợp chất ít tan bằng một thuốc thử R thích hợp, tiến hành lọc, rửa, sấy hoặc nung kết tủa đến khối lượng không đổi, rồi đem cân trên cân phân tích và tiến hành tính toán.

Ví dụ 5.2

Để xác định hàm lượng Ba có trong mẫu phân tích người ta xử lý như sau:

Mẫu (chứa Ba) $\xrightarrow{\text{Hòa tan}}$ Ba^{2+} $\xrightarrow{H_2SO_4 \text{ loãng,dư}}$ $BaSO_4\downarrow$ $\xrightarrow{\text{Lọc,rửa}}$ $BaSO_4.nH_2O$ (tinh khiết) $\xrightarrow{t^0}$ $BaSO_4$khan $\xrightarrow{Cân}$ xác định hàm lượng Ba.

Ví dụ 5.3

Xác định hàm lượng Fe trong mẫu thép:

Mẫu thép (có chứa Fe) $\xrightarrow{HNO_3}$ Fe^{3+} $\xrightarrow{DD\ NH_3\ dư}$ $Fe(OH)_3\downarrow$ lọc, rửa được $Fe(OH)_3$sạch $\xrightarrow{t^0}$ Fe_2O_3 cân và xác định được hàm lượng.

Phương pháp phân tích kết tủa đóng một vai trò quan trọng và có ứng dụng rộng rãi nhất trong phương pháp khối lượng.

5.3. CÁC THAO TÁC CƠ BẢN ĐỂ TIẾN HÀNH PHÂN TÍCH THEO PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

Các giai đoạn cơ bản của quá trình phân tích kết tủa bao gồm:

- Cân mẫu và chuyển mẫu vào dung dịch.
- Làm kết tủa cấu tử cần xác định dưới dạng hợp chất khó tan (dạng kết tủa).
- Lọc và rửa kết tủa.
- Sấy, nung (nếu cần thiết) để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân
- Cân sản phẩm khô.
- Tính kết quả phân tích.

Trong các giai đoạn nêu trên thì giai đoạn làm kết tủa đóng vai trò quan trọng nhất. Việc chọn thuốc thử có ý nghĩa to lớn đối với độ chính xác của phương pháp phân tích cũng như quyết định đến các thao tác xử lý kết tủa về sau. Việc chọn thuốc thử phải dựa vào yêu cầu của dạng kết tủa và dạng cân.

Quá trình xác định một chất theo phương pháp kết tủa có thể chia thành các giai đoạn sau.

5.3.1. Hòa tan mẫu phân tích

Nếu mẫu phân tích ở dạng dung dịch thì không cần giai đoạn này. Nếu mẫu là dạng rắn thì cần hòa tan mẫu phân tích (thường gọi là giai đoạn phá mẫu) để chuyển mẫu vào dung dịch, đây là một giai đoạn rất quan trọng, vì có hòa tan được tất cả chất rắn cần phân tích có trong mẫu thì mới chọn được thuốc thử thích hợp để kết tủa hoàn toàn cấu tử cần xác định.

Khi hòa tan một chất cần lưu ý tới rất nhiều yếu tố: bản chất của chất cần hòa tan, nhiệt độ hòa tan và môi trường… Có chất dễ tan trong nước, có chất chỉ tan trong dung dịch acid, dung dịch kiềm hay tan do tạo phức hoặc dùng phản ứng oxy hóa khử để hòa tan mẫu, đôi khi phải cần chuyển sang dạng dễ hòa tan hơn (ví dụ: $BaSO_4$ rất khó tan, khi cho tác dụng với dung dịch Na_2CO_3 bão hòa sẽ chuyển thành $BaCO_3$ dễ tan hơn).

Cần lưu ý trong khi hòa tan không được đưa vào dung dịch những chất làm ảnh hưởng đến phản ứng kết tủa sau này.

5.3.2. Kết tủa

Là khâu quyết định đến kết quả của phép phân tích. Để có kết quả chính xác cần phải nghiên cứu để chọn các điều kiện tối ưu nhằm mục đích ngăn ngừa đến mức thấp nhất các hiện tượng như tạo dung dịch keo, sự nhiễm bẩn,… làm ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

Để xác định hàm lượng của các cấu tử cần phải có kết tủa chứa thành phần chất nghiên cứu và đồng thời phải có dạng cân chính xác sau khi nung kết tủa. Tuy nhiên dạng kết tủa và dạng cân có thể có thành phần hóa học giống nhau, chỉ khác nhau ở sự có mặt của H_2O (ví dụ $BaSO_4$, AgCl), nhưng cũng có thể có thành phần khác nhau, ví dụ như khi xác định hàm lượng Fe^{3+} và Al^{3+} người ta cho muối của chúng tác dụng với dung dịch NH_4OH. Dạng kết tủa sẽ là $Fe(OH)_3$ và $Al(OH)_3$ còn dạng cân sẽ là Fe_2O_3 và Al_2O_3, nhưng điều cơ bản là cấu tử cần xác định vẫn tồn tại ở cả 2 dạng.

Sau đây là một số yêu cầu cơ bản đối với dạng kết tủa và dạng cân mà người phân tích cần phải nắm vững.

5.3.2.1. ***Yêu cầu của dạng kết tủa***

Dạng kết tủa là dạng hợp chất tạo thành khi cho thuốc thử làm kết tủa phản ứng với cấu tử cần xác định. Các hợp chất dùng làm dạng kết tủa phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Kết tủa phải thực tế không tan hay nói chính xác hơn đó là kết tủa phải có độ tan bé nhất, thích ứng với yêu cầu của phép phân tích. Thực tế cho thấy rằng, đối với các kết tủa loại AB như $BaSO_4$, AgCl,… thì tích số tan phải bé hơn 10^{-8} mới sử dụng được. Thỏa mãn điều kiện này sẽ làm cho việc tách các ion hay chất cần xác định được hoàn toàn.

- Kết tủa phải có độ tinh khiết cao hoặc chỉ chứa những tạp chất có thể đuổi dễ dàng khi sấy và nung.

- Kết tủa tạo thành phải dễ xử lý tức là kết tủa có cấu tạo hạt sao cho dễ lọc, dễ rửa. Một số kết tủa hạt rất nhỏ như CaC_2O_4, $BaSO_4$,… không thuận tiện sử dụng trong phương pháp kết tủa. Kết tủa vô định hình và đặc biệt là loại đông tụ như $Al(OH)_3$ có bề mặt tiếp xúc lớn nên hiện tượng cộng kết ở đây rất lớn, khó rửa và lọc rất chậm. Trong một số trường hợp, người ta có thể tạo điều kiện thích hợp để thu được kết tủa tinh thể hạt lớn.

- Chọn điều kiện tối ưu để tránh các hiện tượng gây cản trở trong quá trình phân tích.

- Kết tủa phải dễ dàng chuyển thành dạng cân khi sấy, nung.

Thuận lợi nhất là chọn được kết tủa ở trạng thái tinh thể to hạt vì ít bị hấp phụ chất bẩn, dễ lọc, dễ rửa.

5.3.2.2. ***Yêu cầu của dạng cân***

Dạng cân là hợp chất mà ta đo trực tiếp khối lượng của nó để tính kết quả phân tích. Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa và dạng cân là một, ví dụ $BaSO_4$, AgCl,… Trong nhiều trường hợp dạng kết tủa có thành phần không xác định nên không thể căn cứ vào đó để tính kết quả phân tích. Vì vậy, sau khi làm kết tủa phải xử lý hóa học và xử lý nhiệt để chuyển thành dạng cân có thành phần xác định và có thể cân được. Dạng cân phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Có thành phần hóa học ứng đúng với công thức hóa học đã định trước, nếu không, kết tủa sẽ sai. Trong thực tế, có nhiều kết tủa khi chuyển sang dạng cân không ứng đúng với công thức hóa học đã định trước.

Ví dụ: Khi nung $Fe(OH)_3$

+ Khi nung ở nhiệt độ 900-1000^{0}C, kết tủa chuyển thành dạng cân có công thức Fe_2O_3, lượng sắt chiếm 70%.

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

+ Khi nung ở nhiệt độ t^o > 1000^{0}C, một phần kết tủa chuyển thành Fe_3O_4, lượng sắt chiếm 72%.

- Phải bền về phương diện hóa học nghĩa là không bị thay đổi trong quá trình thao tác (không bị phân hủy, không hút ẩm, không bị oxy hóa bởi không khí, không bị bay hơi…). Ví dụ kết tủa CaO dễ dàng hấp thụ H_2O và CO_2 trong không khí, thường người ta chuyển sang dạng $CaSO_4$.

- Tỷ lệ nguyên tố cần tìm trong dạng cân càng thấp càng tốt. Điều này nhằm mục đích giảm đến mức thấp nhất ảnh hưởng của các sai số thực nghiệm đến kết quả cuối cùng.

Ví dụ 5.4

Khi định lượng crom dưới dạng Cr_2O_3 và $BaCrO_4$ thì sai số do mất 1mg chất rắn khi phân tích sẽ tương ứng với sự mất Cr là bao nhiêu?

Giải

Khi định lượng crom dưới dạng Cr_2O_3 thì sai số do mất 1 mg Cr_2O_3 khi phân tích sẽ tương ứng với sự mất lượng Cr là:

$$\frac{2Cr}{Cr_2O_3} \times 1 = \frac{2 \times 52}{152} = 0{,}7 \text{ mg}$$

Khi định lượng crom dưới dạng $BaCrO_4$ thì sai số khi mất 1 mg $BaCrO_4$ tương ứng với sự mất lượng Cr là:

$$\frac{Cr}{BaCrO_4} \times 1 = \frac{52}{253,3} = 0,2 \text{ mg}$$

5.3.2.3. Các yêu cầu đối với thuốc thử để tạo kết tủa

Thuốc thử để tạo kết tủa dùng trong phân tích khối lượng có thể là thuốc thử hữu cơ hay vô cơ. Thuốc thử để tạo kết tủa được chọn sao cho kết tủa tạo thành có độ tan là bé nhất và phải có độ chọn lọc cao càng tốt, nghĩa là không làm kết tủa đồng thời với các ion khác có trong dung dịch phân tích. Vì như vậy sẽ tránh được hiện tượng các chất khác cũng kết tủa theo kết tủa chính. Ví dụ, khi xác định ion Al^{3+} bằng NH_4OH và cân dưới dạng Al_2O_3, nếu có mặt Fe^{3+} thì cũng tạo Fe_2O_3. Do đó trong trường hợp này người ta dùng $Na_2S_2O_3$.

$$2Al^{3+} + 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3S + 3SO_2$$

Lọc và rửa kết tủa (bao gồm $Al(OH)_3$ và S) rồi nung thì lưu huỳnh chảy rửa hết còn Al_2O_3. Ion Fe^{3+} trong trường hợp này không kết tủa mà bị khử tới Fe^{2+}.

Lượng thuốc kết tủa cũng đóng vai trò rất quan trọng trong phương pháp khối lượng. Thực tế cho thấy rằng, không tồn tại kết tủa nào mà lại hoàn toàn không tan trong nước. Do vậy, tích số tan luôn luôn lớn hơn không. Từ đó, ta thấy rằng không thể kết tủa được hoàn toàn bất kỳ một chất ít tan nào từ dung dịch. Trong phân tích định tính, người ta thấy rằng quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng ion cần xác định còn lại trong dung dịch ít đến mức mà không thể dùng phản ứng nào để nhận ra được. Tương tự như vậy, trong phương pháp phân tích khối lượng kết tủa, quá trình kết tủa được coi là hoàn toàn khi hàm lượng cấu tử cần xác định còn lại trong dung dịch không vượt quá giới hạn độ chính xác phép cân (0,0002g). Thông thường, đối với kết tủa có độ tan bé, lượng thuốc kết tủa tương đương với lượng tính theo phương trình phản ứng là đủ để thu được kết tủa hoàn toàn. Khi kết tủa có độ tan không đủ nhỏ, hoặc chất phân tích ở trong dung dịch khá loãng, để đảm bảo kết tủa hoàn toàn, cần tăng lượng thuốc kết tủa để làm giảm độ tan của kết tủa, tuy nhiên, có nhiều trường hợp, việc tăng lượng thuốc kết tủa không những không làm giảm tính tan mà trái lại làm tăng tính tan do hiệu ứng muối, sự tạo phức, muối acid tan, do kết tủa là lưỡng tính,… Thường người ta dùng lượng thuốc thử dư gấp 1,5 lần lượng cần thiết tính theo phương trình phản ứng.

Khi làm kết tủa các kết tủa tinh thể thì nên tiến hành làm kết tủa chậm từ các dung dịch loãng bằng thuốc thử loãng. Nếu kết tủa là vô định hình nhất là kết tủa ưa nước, thì tốt nhất là làm kết tủa từ dung dịch đặc, nóng bằng các thuốc thử có nồng độ cao và làm kết tủa nhanh, nhằm mục đích làm giảm bề mặt chung và giảm thể tích kết tủa. Sau khi kết tủa xong, để dễ lọc và giảm sự nhiễm bẩn do hấp phụ, ta pha loãng dung dịch gấp đôi bằng nước cất, nóng. Lúc này cân bằng hấp phụ sẽ bị phá và một phần ion bị hấp phụ sẽ lại rời bề mặt kết tủa để đi vào dung dịch. Kết tủa thu được sẽ chắc hạt, ít bị nhiễm bẩn.

*5.3.**2.4. Yêu cầu đối với lượng mẫu** phân tích*

Lượng cân mẫu lấy để phân tích phải không quá nhỏ và quá lớn. Lượng cân mẫu quá lớn sẽ thu được quá nhiều chất kết tủa làm mất rất nhiều thời gian để lọc, rửa và gây khó khăn khi làm việc với các dụng cụ phân tích thông thường (phễu lọc, chén nung, cốc,…). Trái lại, lượng cân mẫu nhỏ thì dung dịch sau khi phá mẫu khá loãng và có thể khó tách hoàn toàn chất cần phân tích, do đó kết quả phân tích sẽ khó chính xác . Thông thường, khi phân tích những hợp chất xác định, trong đó chỉ cần phân tích hàm lượng một cấu tử chính thì chỉ nên lấy lượng cân từ 0,2 g (đối với hợp kim nhẹ) đến 1g (đối với quặng, silicat,…). Khi phân tích các lượng vết thì tùy theo mẫu mà có thể lấy lượng cân lớn từ 10 – 100 g.

5.3.3. Lọc kết tủa

Thường lọc kết tủa qua giấy lọc hoặc qua phễu xốp.

Giấy lọc:

Giấy lọc là loại giấy đặc biệt có độ mịn thích hợp. Thường dùng giấy lọc không tàn (không tro) là giấy lọc đã làm sạch hết phần lớn các chất vô cơ bằng cách rửa với HCl và HF. Khi cháy chúng chỉ để lại lượng tro không đáng kể (0,00003 - 0,00008 g), lượng này đã ghi ở vỏ bọc các giấy lọc không tàn. Khối lượng này không ảnh hưởng tới kết quả phân tích do độ chính xác của cân là 0,0001 g. Giấy lọc không tàn có nhiều loại dày, mỏng khác nhau, ứng với kích thước của phần tử kết tủa cần lọc, được đánh dấu bằng màu sắc hộp đựng.

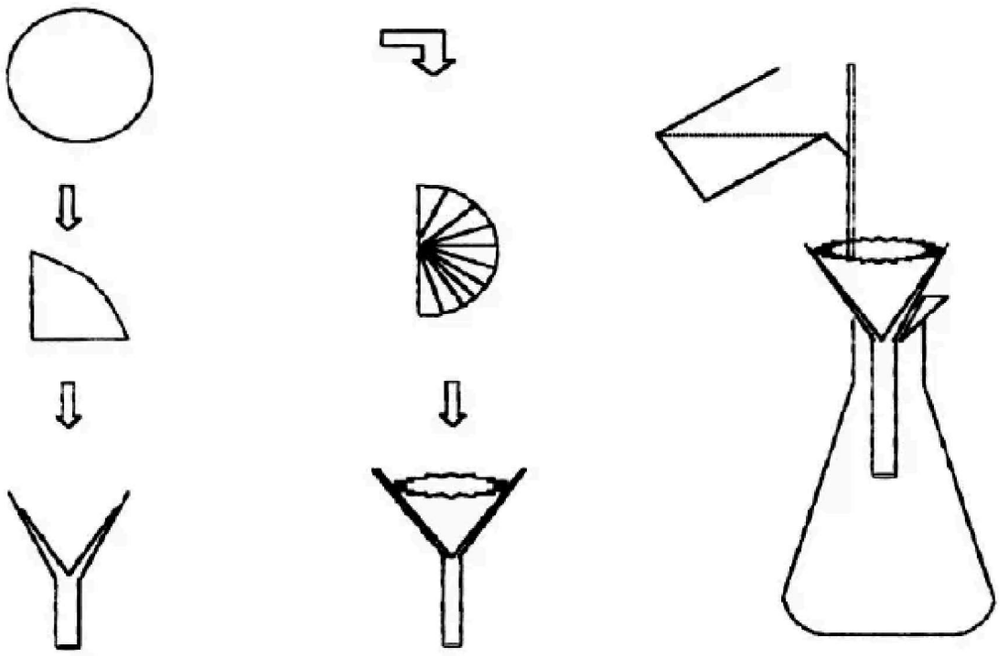
Giấy lọc băng xanh: là loại giấy lọc mịn, độ xốp nhỏ nhất, chảy chậm, thường sử dụng để lọc các kết tủa tinh thể nhỏ như $BaSO_4$, $PbSO_4$ hoặc CaC_2O_4.

Giấy lọc băng trắng hoặc băng vàng: là loại giấy lọc có mịn vừa phải, tốc độ chảy trung bình, dùng lọc các kết tủa hydroxyde kim loại.

Giấy lọc băng đỏ hoặc đen: có độ xốp lớn nhất, chảy nhanh, dùng lọc các kết tủa keo hoặc các kết tủa vô định hình.

Phễu lọc xốp (phễu xốp):

Lớp xốp mịn thay cho giấy lọc được gắn ngay vào đáy phễu. Phễu xốp được đánh số 1, 2, 3,…, số càng tăng, phễu càng mịn. Hình 5.1 mô tả quá trình lọc và rửa tủa khi tiến hành phân tích khối lượng.



Hình 5.1: Quá trình lọc và rửa tủa khi tiến hành phân tích khối lượng

5.3.4. Rửa kết tủa

Mục đích rửa kết tủa là dùng dung dịch rửa để làm sạch kết tủa, đuổi hết chất bẩn, đồng thời ngăn chặn các hiện tượng như sự pepty hóa, sự tạo thành dung dịch keo. Tùy theo mục đích, ta lựa chọn các dung dịch rửa thích hợp:

Thành phần nước rửa có 4 trường hợp:

- Rửa bằng dung dịch thuốc kết tủa: Chỉ có những trường hợp độ hòa tan của kết tủa là rất bé, mới có thể bỏ qua biện pháp này. Khi rửa kết tủa cần cho thêm vào nước rửa một ion của chất kết tủa (ví dụ dùng một dung dịch loãng của thuốc kết tủa để rửa). Vì tích số tan của kết tủa là hằng số ở nhiệt độ không đổi, nên khi tăng nồng độ của một ion trong dung dịch thì độ hòa tan của kết tủa sẽ giảm xuống (độ tan bé đến mức có thể bỏ qua được). Thường thì chất thêm vào nước rửa kết tủa là một chất dễ bay hơi, để khi nung ta có thể đuổi nó ra hết khỏi kết tủa.

- Rửa bằng dung dịch chất điện giải: rửa kết tủa bằng dung dịch chất điện giải để ngăn ngừa hiện tượng hóa keo, không nên rửa kết tủa bằng nước cất, mà nên dùng một dung dịch loãng của chất điện giải nào đó. Lúc bấy giờ các ion bị hấp phụ trước sẽ được rửa sạch và kết tủa sẽ lại hấp phụ các ion của chất điện giải đã dùng để rửa: ở đây có sự hấp

phụ thay thế, chất điện giải phải là chất dễ bay hơi (acid dễ bay hơi hay muối amonium).

- Rửa bằng các chất ngăn được kết tủa khỏi bị thủy phân: Ví dụ, kết tủa $MgNH_4PO_4$ là một chất có sản phẩm thủy phân là NH_4OH:

$$MgNH_4PO_4 + H_2O \rightleftharpoons MgHPO_4 + NH_4OH$$

nên được rửa bằng một dung dịch amoniac loãng.

- Rửa bằng nước: Trong những trường hợp kết tủa không bị mất do bị hòa tan, cũng không tạo được dung dịch keo và không bị thủy phân thì có thể dùng nước cất để rửa kết tủa. Trong đa số trường hợp, nước rửa cần phải đun nóng vì như vậy sẽ làm giảm được hệ số nhớt và các dung dịch nóng sẽ lọc được nhanh hơn.

Kỹ thuật rửa: Trước hết rửa bằng cách lắng và sau khi gần sạch ta mới rửa kết tủa trên giấy lọc. Cái lợi của kết tủa này là kết tủa dễ trộn lẫn với nước rửa và đồng thời các phần tử kết tủa lại không làm bít lỗ giấy lọc. Thường ta rửa bằng cách lắng độ vài lần rồi mới chuyển toàn bộ kết tủa lên giấy lọc. Đây là lúc quan trọng nhất, nếu đánh mất một giọt chất lỏng là kết quả phân tích có thể bị sai.

Cách rửa:

Với cùng một thể tích dung dịch rửa tối đa cho phép thì rửa nhiều lần sẽt ốt hơn rửa ít lần. Kết luận này được rút ra từcông th ức:

$$A_n = A_0\left(\frac{V_0}{V+V_0}\right)^n \qquad (5.9)$$

Trong đó: A_n: lượng chất bẩn còn lại sau n lần rửa

A_0: lượng chất bẩn có ban đầu

V: thể tích dịch rửa dùng cho mỗi lần

V_0: thể tích dịch rửa còn lại sau mỗi lần rửa

n: số lần rửa

Ví dụ: Có 100 ml dịch rửa, nếu V_0= 1 ml.

Rửa 5 lần (V = 20 ml) $\rightarrow A_5 = A_0\left(\frac{1}{21}\right)^5$

Rửa 10 lần (V = 10 ml) $\rightarrow A_5 = A_0\left(\frac{1}{11}\right)^{10}$

Rõ ràng $A_{10} < A_5$: Với 100 ml dịch rửa, chia thành 10 lần, lượng chất bẩn còn lại ít hơn so với trường hợp rửa 5 lần. Mặt khác từ công thức ta thấy nếu V_0 nhỏ thì A_n càng nhỏ. Do đó khi mỗi lần rửa phải cho dịch rửa chảy kiệt mới chóng sạch.

5.3.5. Sấy và nung kết tủa

Để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân, người ta thường dùng phương pháp sấy khô và nung. Một số kết tủa có thể chuyển dễ dàng sang dạng cân bằng cách sấy khô ở nhiệt độ thường mà không cần đun nóng, bằng cách rửa kết tủa với dung môi hữu cơ như rượu, ete, ví dụ khi xác định natri dưới dạng muối natri uranyl acetate $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.6H_2O$.

Nhiều kết tủa được chuyển thành dạng cân bằng cách sấy ở nhiệt độ khoảng 100^0C. Ví dụ có thể sấy khô các kết tủa kim loại tách ra khi điện phân, các kết tủa kim loại với thuốc thử hữu cơ…

Nhiệt độ nung kết tủa tùy thuộc vào dạng tủa và dạng cân định trước:

- Sấy ở nhiệt độ dưới 250^0C nếu chỉ cần loại nước hấp phụ hoặc nước kết tinh. Ví dụ AgCl sấy ở 100- 130 ^0C.

- Phương pháp phổ biến để chuyển dạng kết tủa thành dạng cân là nung ở nhiệt độ từ 600^0C –1100 ^0C tùy thuộc vào dạng tủa. Ví dụ, nung ở 700 - 800^0C với dạng tủa $BaSO_4$ và dạng cân $BaSO_4$; nung ở 900^0C với dạng tủa $Fe(OH)_3$ và dạng cân Fe_2O_3; nung ở 600^0C với dạng tủa CaC_2O_4 và dạng cân $CaCO_3$ và nung ở 1200^0C với dạng cân CaO.

Sau khi sấy, nung kết tủa, để nguội kết tủa trong bình hút ẩm rồi mới cân.

Kỹ thuật nung: Dùng đũa thuỷ tinh có đầu nhọn kéo giấy lọc ra khỏi phễu, gấp mép giấy lọc lại thế nào đó để kết tủa tản ra xung quanh giấy rồi đem bỏ vào chén nung, cho đỉnh nhọn quay lên trên và nung cho đến khi có khối lượng không đổi. Nếu dùng lò điện thì trước hết phải đốt giấy lọc ở đèn (hoặc ở bếp điện) và sau khi hết khói mới bỏ chén vào nung. Sau khi nung xong (khoảng 30 phút), cho chén vào bình làm khô (bình hút ẩm) để chén khỏi hấp thụ hơi nước trong không khí và khỏi tăng khối lượng. Không nên đậy bình ngay mà phải để sau vài phút rồi đậy, vì nếu không thì khi chén nguội, trong bình sẽ có khoảng chân không và ta khó mở nắp bình.

5.3.6. Cân

Trước khi cân, cần cho kết tủa dạng cân vào bình hút ẩm khoảng 20 phút để đưa về nhiệt độ phòng. Đây là giai đoạn cuối cùng nhưng rất quan trọng để xác định khối lượng của kết tủa ở dạng cân. Phải cân trên cân phân tích có độ chính xác 0,0001 g.

Trong phân tích, người ta sử dụng hai loại cân đó là cân kỹ thuật và cân phân tích.

Cân kỹ thuật: là loại cân có độ chính xác không cao, chỉ có một, hai hoặc ba số lẻ, cân kỹ thuật được dùng để cân những vật không cần chính xác cao và dùng để cân sơ bộ trước khi cân trên cân phân tích.

Cân phân tích: là một dụng cụ vật lý chính xác đòi hỏi phải sử dụng một cách cẩn thận. Hiện nay có rất nhiều loại cân phân tích, mỗi một loại cân đều có những yêu cầu khác nhau khi sử dụng, vì vậy cần thực hiện đầy đủ các quy tắc khi sử dụng bất kỳ một loại cân phân tích nào. Trong giáo trình này, chúng ta không đề cập đến cách sử dụng các loại cân phân tích mà chỉ lưu ý một số quy tắc chung đối với việc sử dụng cân phân tích:

- Trước hết mỗi lần cân phải kiểm tra tình trạng của cân.
- Tuyệt đối không được đụng chạm vào cân khi cân ở trạng thái hoạt động.
- Không cân vật cân có khối lượng vượt quá giới hạn cho phép.
- Không đặt lên đĩa cân những vật gây bẩn, ẩm. Các chất lỏng, các chất dễ bay hơi,… cần phải cân trong chén cân có nút nhám.
- Không cân những vật quá lạnh hoặc quá nóng.
- Không dùng tay để lấy quả cân mà phải dùng cặp có mỏ nhựa hay sừng.

5.4. CÁC PHÉP TÍNH TOÁN TRONG PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Việc tính toán các kết quả phân tích dựa trên các dữ kiện đo được là một phần không thể tách rời của bất kỳ một phép định lượng nào. Vì vậy, không chỉ tiến hành xác định cẩn thận mà cả việc tính toán chính xác là điều hết sức quan trọng.

❖ *Mẫu ở dạng rắn*

(1) Cân a gam mẫu, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được m gam cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

- Nếu dạng cân cũng là dạng cần tính hàm lượng:

$$\%X = \frac{m}{a}100\% \qquad (5.10)$$

Ví dụ 5.5

Từ 0,3200 g mẫu đất, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được 0,1200 g SiO_2, xác định % SiO_2 trong mẫu đất.

Giải

$\%SiO_2$= (0,1200/0,3200) ×100% = 37,50 (%)

- Nếu dạng cân khác dạng cần tính hàm lượng, sử dụng hệ số chuyển F để chuyển khối lượng dạng cân sang dạng cần tính:

$$F = \frac{M_{\text{dạng tính}}}{M_{\text{dạng cân}}} \times \text{hệ số thích hợp} \qquad (5.11)$$

Hệ số chuyển là đại lượng cần phải nhân với khối lượng của dạng cân để được khối lượng của dạng cần xác định.

Ví dụ 5.6

Xác định hàm lượng Si trong mẫu đất ở ví dụ 5.5.

Giải

Với dạng cân là SiO_2= 0,1200g ta có

$$m_{Si} = F \times m_{SiO_2} = \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}} \times m_{SiO_2} = \frac{28,08}{60,08} \times 0,1200 = 0,561$$

Hay: $\%Si = \frac{0,561}{0,3200} \times 100\% = 17,53\ \%$

Ví dụ 5.7

Xác định F của dạng tính Mg, MgO, $MgCO_3$ bi ết dạng cân $Mg_2P_2O_7$.

Xác định F của dạng tính là Fe, Fe_3O_4, dạng cân là Fe_2O_3.

Giải

$$F_{Mg} = \frac{M_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \times 2;\ F_{MgO} = \frac{M_{MgO}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \times 2;\ F_{MgCO_3} = \frac{M_{MgCO_3}}{M_{Mg_2P_2O_7}} \times 2$$

$$F_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} \times 2;\ F_{Fe_3O_4} = \frac{M_{MgO}}{M_{Fe_2O_3}} \times \frac{2}{3}$$

(2) Cân a(g) mẫu, hòa tan thành V(ml) dung dịch. Từ Vx(ml) dung dịch mẫu, bằng phương pháp khối lượng thu được m(g) cấu tử dưới dạng đơn chất hoặc hợp chất:

$$\%X = \frac{m\downarrow}{a} \times 100 \times \frac{V}{Vx} \times F \qquad (5.12)$$

❖ *Mẫu ở dạng dung dịch*

a. Từ V_x(ml) mẫu, bằng phương pháp phân tích khối lượng thu được m(g) dạng cân:

$$C_X\left(\frac{g}{L}\right) = m \times F \times \frac{1000}{V_X} \quad (5.13)$$

b. Lấy V(ml) dung dịch mẫu đem pha loãng thành V_1(ml) dung dịch. Lấy V_x(ml) dung dịch đem phân tích khối lượng, thu được m(g) dạng cân:

$$C_x\left(\frac{g}{L}\right) = m \times F \times \frac{V_1}{V} \times \frac{1000}{V_x} \quad (5.14)$$

Nói chung phương pháp phân tích khối lượng cho kết quả khá tin cậy và chính xác khi xác định các cấu tử lượng lớn và trung bình. Đối với các phương pháp khối lượng sai số thường dao động trong giới hạn từ 0,2 –0,4 %.

5.5. PHẠM VI SỬ DỤNG

Khi lượng chất phân tích đủ lớn thì phương pháp khối lượng là phương pháp tin cậy và chính xác. Phương pháp này cho phép xác định hầu hết các nguyên tố cần gặp trong thiên nhiên.

Nhược điểm của phương pháp này là mất nhiều thời gian, nhiều khi không đáp ứng được yêu cầu kiểm tra nhanh trong nghiên cứu và sản xuất. Tuy vậy, vì có độ tin cậy cao và độ chính xác cao nên đến nay phương pháp này vẫn được coi là phương pháp trọng tài, để đánh giá tính đúng đắn của các kết quả phân tích theo các phương pháp khác nhau.

Vì vậy, phân tích khối lượng chỉ dùng khi yêu cầu về độ chính xác cao mà không chú ý đến yếu tố thời gian.

5.6. ỨNG DỤNG

5.6.1. Định độ ẩm, nước kết tinh, chất dễ bay hơi và độ tro

Ngoài việc sử dụng phương pháp phân tích khối lượng để xác định hàm lượng các khoáng sản trong các loại quặng, đất, đá,… người ta thường dùng phương pháp phân tích khối lượng để xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh, xác định chất bay hơi và định độ tro.

❖ *Xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh*

Nguyên tắc xác định độ ẩm hoặc nước kết tinh là sấy mẫu ở nhiệt độ thích hợp (100 -110^{0}C để xác định độ ẩm, 120 - 200 ^{0}C nếu muốn xác

định nước kết tinh) để đuổi nước ra khỏi mẫu cho đến khi phần còn lại của mẫu có khối lượng không đổi. Cách thực hiện như sau:

- Sấy chén ở nhi ệt độ thích h ợp đến khối lượng không đổi, cân được giá trịm $_0$ (g).

- Cho lượng mẫu vào chén với khối lượng từ1- 10 g, cân được khối lượng m_1 (g):

$m_1 = m_0 + m_{mẫu}$

- Sấy chén và mẫu đến khối lượng không đổi, cân được khối lượng m_2(g):

$m_2 = m_0 + m'$ (m': khối lượng mẫu khô, g)

$$\text{Độ ẩm} = \frac{m_{mẫu} - m'}{m_{mẫu}} \times 100 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

❖ *Xác định chất bay hơi*

Thực hiện tương tự như cách xác định độ ẩm nhưng ở nhiệt độ cao. Ví dụ, để xác định CO_2trong m ẫu đá vôi, nung mẫu ở500-600 ^{0}C để đuổi CO_2 đến khối lượng không đổi:

Khối lượng chén: m_0(g)

Khối lượng chén + mẫu (m_1): $m_1 = m_0 + m_{mẫu}$

Sau khi đuổi CO_2 cân lại: m_2(g) = $m_0 + m'$

$$\%CO_2 = \frac{m_{mẫu} - m'}{m_{mẫu}} \times 100\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

❖ *Định độ tro*

Thực hiện tương tự như cách xác định chất bay hơi nhưng ởnhi ệt độ600 –800 ^{0}C và độtro được tính trên mẫu đã sấy khô:

$$\%\text{ độ } tro = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

($m_1 = m_0 + m_{mẫu}$, với $m_{mẫu}$ đã sấy khô)

5.6.2. Định lượng bằng cách tạo kết tủa

Người ta có thể sử dụng thuốc thử vô cơ hoặc hữu cơ để kết tủa các cấu tử cần xác định.

❖ *Thuốc thử vô cơ*

Bảng 5.1 thống kê các thuốc thử. Cột 1 là các thuốc thử vô cơ dùng để kết tủa các ion trong cột 2. Các hợp chất trong ngoặc là dạng cân tương ứng với ion đó.

Bảng 5.1: Một số thuốc thử vô cơ thông dụng

Thuốc thử	Nguyên tố cần xác định
NH_3(dung dịch)	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Se (Se_2O_3), Fe (Fe_2O_3), Zr (SrO_2), Sn (SnO_2)
$(NH_4)HPO_4$	Mg ($Mg_2P_2O_7$), Al ($AlPO_4$), Mn (MnP_2O_7), Zn ($Zn_2P_2O_7$), Cd ($Cd_2P_2O_7$), Bi ($BiPO_4$)
H_2SO_4	Cd, Sn, Pb, Ba (dưới dạng sulfate)
H_2PtCl_4	K (K_2PtCl_6), Rb, Cs (M_2PtCl_6)
$H_2C_2O_4$	Ca (CaO), Sr(SrO), Th (ThO_2)
$AgNO_3$	Cl (AgCl), Br (BrCl), I (ICl)
$BaCl_2$	SO_4^{2-}($BaSO_4$)
NH_4Cl, $MgCl_2$	PO_4^{3-}($Mg_2P_2O_7$)

❖ *Thuốc thử hữu cơ*

Thuốc thử hữu cơ có thể được dùng trong phương pháp phân tích khối lượng để định lượng các ion kim loại bằng cách tạo kết tủa thông thường. Nhìn chung, thuốc thử hữu cơ có khả năng tạo với các ion cần xác định các hợp chất có khối lượng phân tử lớn, làm tăng độ nhạy của phép xác định. Một số thuốc thử hữu cơ thông dụng được trình bày trong phần Phụ lục.

5.7. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KHỐI LƯỢNG

Phân tích khối lượng, cũng như các phương pháp phân tích thể tích và dụng cụ, có những ưu và nhược điểm của nó.

Phân tích khối lượng không cần chuẩn đối chiếu, dựa vào khối lượng mẫu đã dùng và khối lượng kết tủa, trên cơ sở phản ứng hợp thức có thể tính được hàm lượng chất cần định lượng trong mẫu. Nhờ đó kết quả phân tích nói chung có độ lặp lại rất tốt, độ tin cậy cao có thể dùng làm chuẩn để đánh giá các phương pháp khác. Đây chính là ưu điểm của phương pháp.

Trong phương pháp khối lượng, liên quan đến khả năng tách một lượng nhỏ kết tủa từ một thể tích khá lớn của mẫu thử chứa nhiều thành phần khác nên kết tủa bị mất do nhiều nguyên nhân (như độ tan của kết tủa, keo tụ khó khăn do lượng tủa ít, do quá trình lọc rửa tủa). Do những

nguyên nhân này mà thường dùng phương pháp phân tích khối lượng cho các thành phần trong mẫu trên 1%.

Phân tích khối lượng dựa vào thuốc thử tạo kết tủa. Thường thuốc thử này dùng cho một nhóm ion, nên các ion trong cùng một nhóm sẽ cản trở nhau khi phân tích bằng kết tủa, đây cũng chính là yếu điểm của phương pháp khối lượng.

Độ đúng của phương pháp khối lượng thay đổi tùy thuộc vào bản chất và điều kiện kết tủa như: độ tan, đồng tủa, keo tụ cũng như thành phần hóa học của dạng cân. Ví dụ: Xác định sắt trong mẫu phân tích không chứa các kim loại nặng có thể chỉ phạm sai số 1-2%. Cũng định lượng sắt nhưng trong mẫu nhiều thành phần nhất là kim loại nặng, sai số tăng lên nhiều do tủa bị nhiễm bẩn phải rửa nhiều, mất tủa sắt.

Nhìn chung, với mẫu chất chứa phân tích từ 1% trở lên, phương pháp khối lượng có sai số thấp hơn các phương pháp khác khoảng 1 -2%. Về mặt thời gian thao tác, với một mẫu phân tích dùng phương pháp khối lượng không chắc chắn đã cần nhiều thời gian hơn các phương pháp khác. Nhưng khi số mẫu tăng lên, các quá trình tủa, lọc, rửa,… tiêu tốn nhiều thời gian. Trong trường hợp này, các phương pháp chuẩn độ khác tỏ ra ưu việt hơn.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

5.1. Khi xác định phốt pho dưới $Mg_2P_2O_7$ và dưới dạng $(NH_4)_3PO_4.12MoO_3$ mà nếu ta làm mất đi cùng một lượng kết tủa thì ở trường hợp nào kết quả phân tích bị ảnh hưởng nhiều hơn? Thử tính xem nếu mất 1 miligam dạng cân thì kết quả sẽ ra sao?

5.2. Để xác định MgO trong xi măng. Người ta cân 1,8610 g mẫu, đêm phân huỷ thành dung dịch, tách Ca và chế hoá thu được 250 ml , lấy 100 ml kết tủa ion Mg^{2+} dưới dạng $MgNH_4PO_4$. Sau khi lọc, rửa và nung kết tủa ta thu được 0,2516 g $Mg_2P_2O_7$. Tính hàm lượng MgO trong mẫu. Biết $Mg_2P_2O_7$= 222,55 g, MgO = 40,3 g.

5.3. Trong đồng thau chỉ có đồng, thiếc và kẽm, đem phân tích 0,8325 g đồng thau thì thu được 0,6729 g kết tủa CuSCN và 0,0432 g SnO_2. Hãy tính TP% của loại đồng thau này (Sn: 118,71 g/mol).

5.4. Tính hàm lượng Al_2O_3 trong cao lanh, nếu lấy 1,0000 g mẫu đem phân hủy chuyển thành dung dịch, sau khi tách silicat, kết tủa $Al(OH)_3$ bằng dung dịch NH_3, đem nung kết tủa đó cân được 0,1561 g Al_2O_3.

5.5. Hàm lượng calcium trong 200,0 ml mẫu nước khoáng được xác định bằng phương pháp phân tích khối lượng như sau: Kết tủa Ca^{2+} bằng thuốc kết tủa $(NH_4)_2C_2O_4$ dư, lọc kết tủa $Ca_2C_2O_4$ bằng phễu xốp với dung dịch rửa kết tủa là dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ loãng. Sau đó, sấy và nung kết tủa tại nhiệt độ thích hợp, để chuyển dạng tủa thành dạng cân CaO. Để nguội mẫu và cân được 0,1132 g CaO (56,077 g/mol).

a. Giải thích tại sao dùng dung dịch rửa kết tủa là dung dịch $(NH_4)_2C_2O_4$ loãng (đưa ra ít nhất 2 lý do).

b. Có thể dùng thuốc kết tủa $Na_2C_2O_4$ thay cho $(NH_4)_2C_2O_4$ được không? Tại sao?

c. Tính nồng độ Ca (40,078 g/mol) có trong mẫu nước khoáng được biểu diễn dưới dạng số miligam Ca trong 100 ml nước.

5.6. Để xác định SO_4^{2-} có trong 100 ml dung dịch phân tích, người ta cho vào đó một lượng dư $BaCl_2$. Kết tủa thu được đem lọc, rửa sạch, nung đến khối lượng không đổi cân được 0,3029 g. Tính nồng độ g/L của SO_4^{2-} trong dung dịch.

5.7. Cân 1,053 g hỗn hợp gồm ($CaCl_2$ và $Ca(NO_3)_2$) đem hòa tan và cho phản ứng với $H_2C_2O_4$ dư thu được kết tủa $Ca_2C_2O_4$. Lọc, rửa kết tủa, làm khô và nung đến khối lượng không đổi cân được 0,3872 g CaO. Tính phần trăm mỗi muối trong hỗn hợp?

5.8. Để xác định lưu huỳnh trong gang người ta cân 5,904 g, sau đó hòa tan nó vào HCl, khí H_2S bay ra người ta cho hấp thu bằng dung dịch muối Cd^{2+}, tiếp theo kết tủa CdS hòa tan bằng dung dịch dư $CuSO_4$ thì thu được kết tủa CuS, đem nung và cân được 0,0732 g CuO. Hãy tình hàm lượng % S trong gang.

Chương VI
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH
(PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CHUẨN ĐỘ)

MỤC TIÊU

- ***Trình bày được nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ và các yêu cầu của phản ứng dùng trong chuẩn độ.***
- ***Phân biệt được hai cách xác định điểm tương đương, phân biệt được điểm tương đương và điểm kết thúc.***
- ***Trình bày được các kỹ thuật chuẩn độ và cách tính kết quả trong phương pháp chuẩn độ.***
- ***Giải thích được chất gốc, dung dịch gốc, dung dịch chuẩn, cách tính hệ số hiệu chỉnh của dung dịch.***

6.1. NGUYÊN TẮC VÀ MỘT SỐ KHÁI NIỆM

6.1.1. Nguyên tắc

Phương pháp phân tích định lượng dựa trên việc đo lượng thuốc thử cần dùng đã biết nồng độ chính xác (thường tính theo thể tích) để phản ứng vừa đủ với một lượng dung dịch đã cho của chất cần xác định gọi là phương pháp chuẩn độ hay còn gọi là phương pháp phân tích thể tích.

Một trong những sự khác nhau quan trọng nhất giữa phân tích thể tích với phân tích trọng lượng là khi chuẩn độ không được cho dư thuốc thử, lượng thuốc thử phải tương đương với lượng chất cần xác định theo đúng phương trình phản ứng hóa học. Dựa trên sự tương đương ấy ta sẽ tính ra được lượng chất cần phân tích.

Có thể biểu diễn quá trình chuẩn độ như sau:

Để phân tích một chất A người ta chuyển nó vào dung dịch bằng một dung môi thích hợp (nước, acid, kiềm hay chất oxy hóa khử…) sau đó dùng pipette lấy chính xác một thể tích (ml) dung dịch thu được cho vào bình tam giác (erlen) và thêm từ từ thuốc thử R (thường được chứa trong burette) vào dung dịch cần phân tích cho đến khi phản ứng vừa đủ với toàn bộ lượng chất cần phân tích.

Quá trình thêm từ từ thuốc thử R từ burette vào dung dịch của chất cần định lượng trên được gọi là *sự chuẩn độ hay phép định phân*. Quá trình chuẩn độ sẽ chấm dứt khi có tín hiệu cho biết phản ứng đã kết thúc. Từ thể tích thuốc thử R ghi nhận được và thể tích của chất A ta dễ dàng xác định được hàm lượng hoặc nồng độ của chất A theo quy tắc đương lượng.

Dung dịch A cần xác định hàm lượng hay nồng độ được gọi là dung dịch cần chuẩn. Dung dịch R đã biết nồng độ chính xác và được dùng để xác định nồng độ của dung dịch A được gọi là dung dịch tiêu chuẩn (dung dịch chuẩn). Quá trình thêm dần thuốc thử R vào dung dịch cần chuẩn A gọi là quá trình chuẩn độ.

6.1.2. Các khái niệm

❖ *Điểm tương đương*: là thời điểm tại đó thuốc thử R tác dụng vừa đủ với dung dịch cần chuẩn A, có nghĩa là thời điểm mà chất A tác dụng với chất chuẩn R tương đương về mặt hóa học. Như vậy, để phép chuẩn độ chính xác, điều quan trọng là phải biết được lúc nào phản ứng giữa A và R xảy ra hoàn toàn, tức là biết được *điểm tương đương*. Tuy nhiên, điểm tương đương hoàn toàn mang ý nghĩa lý thuyết, bởi vì trong thực tế rất khó biết được thời điểm này.

Việc sử dụng chất chỉ thị chỉ có thể xác định được thời điểm sát điểm tương đương.

Trong phân tích thể tích, còn có thể xác định được điểm tương đương thông qua phép đo một số đại lượng hóa lý như điện thế, độ dẫn điện, mật độ dòng,… Các phương pháp này được xếp vào nhóm phương pháp phân tích công cụ.

❖ *Chất chỉ thị hóa học:* Đa số là những chất cho vào dung dịch chuẩn độ để nhằm mục đích báo cho ta biết thời điểm dừng chuẩn độ. Chỉ thị sẽ phát tín hiệu bằng sự biến đổi màu sắc, trạng thái,… của dung dịch. Trong thực tế chỉ thị chỉ phát tín hiệu tại thời điểm sát trước hoặc sát sau điểm tương đương. Người ta thường dùng một số loại chỉ thị sau:

- Chỉ thị màu: có thể dùng chỉ thị đơn (một chất) hoặc chỉ thị hỗn hợp (gồm 2 đến 3 chất). Cách dùng cũng thay đổi: có thể cho vào bình chuẩn độ (chỉ thị nội) hoặc để ngoài, lấy dung dịch phản ứng cho tác dụng với chỉ thị (chỉ thị ngoại).

- Chỉ thị đục: tạo kết tủa.

- Chỉ thị huỳnh quang: phát sáng hoặc tắt sáng.

- Có trường hợp không cần dùng chỉ thị vì bản thân dung dịch chuẩn là chỉ thị.

Điểm cuối chuẩn độ: là thời điểm tại đó ta dừng chuẩn độ hay ngừng cho thuốc thử R. Việc dừng chuẩn độ là dựa vào sự phát tín hiệu của chỉ thị. Như đã nói ở trên, chỉ thị phát tín hiệu có thể trước và sau điểm tương đương. Vì vậy, điểm cuối chuẩn độ có thể trước hoặc sau điểm tương đương, tức là phép chuẩn độ đã gặp phải sai số.

Sai số chuẩn độ: Thông thường, chỉ thị phát tín hiệu không trùng với điểm tương đương nên điểm cuối chuẩn độ sẽ lệch so với điểm tương đương (vì điểm tương đương mang tính chất lý thuyết), tức là số đương lượng gam của chất cần xác định chỉ xấp xỉ bằng số đương lượng gam của thuốc thử R ($eq_R \approx eq_A$), như vậy phép chuẩn độ đã gặp phải sai số.

Biểu thức tính sai số được biểu diễn: V_{eq}

$$q\% = \frac{V_f - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100\%$$

Trong đó:

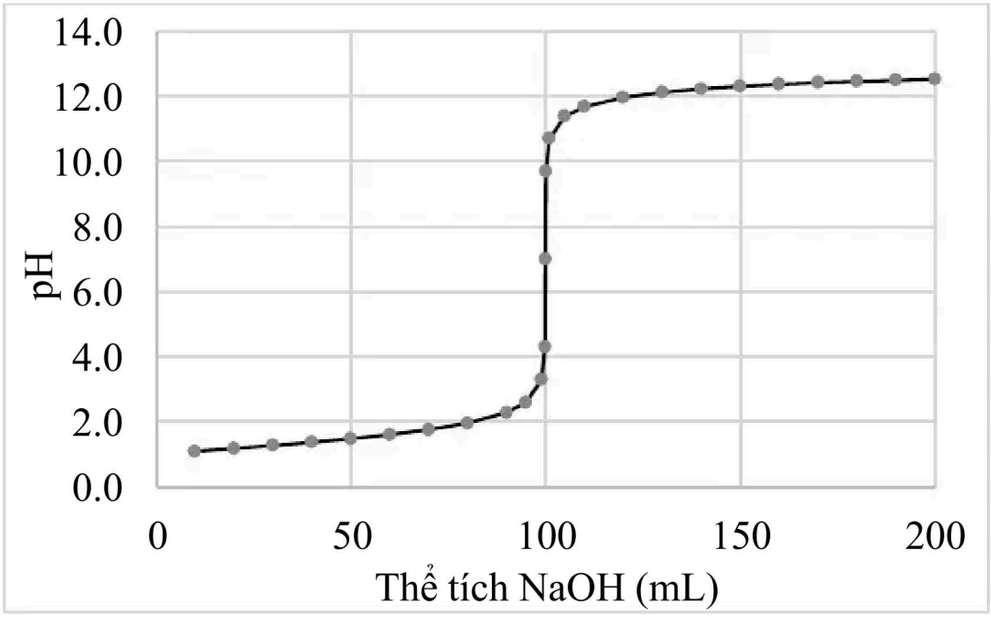
- V_{eq}: thể tích dung dịch chuẩn độ tại thời điểm tương đương.

- V_f: thể tích dung dịch chuẩn độ tại thời điểm chỉ thị phát tín hiệu (tức là điểm cuối chuẩn độ).

Như vậy do V_f có thể tích lớn hơn hoặc bé hơn V_{eq} nên sai số sẽ có giá trị dương hoặc âm.

Khi giá trị sai số dương tức là cho ta biết sai số gặp phải khi kết quả xác định lớn hơn so với lý thuyết, ngược lại khi sai số có giá trị âm tức là sai số gặp phải khi giá trị xác định bé hơn so với lý thuyết. Tùy vào yêu cầu của phép xác định mà sai số gặp phải có thể nằm trong phạm vi cho phép là ± 0,1% hoặc ±0,2%.

Đường cong chuẩn độ: là đồ thị biểu diễn thể tích thuốc thử hay nồng độ thuốc thử, thông thường là biểu diễn sự phụ thuộc của thể tích thuốc thử cho vào và một đại lượng có liên quan đến nồng độ hay hàm lượng của chất nghiên cứu như pH (Hình 6.1) (trong chuẩn độ acid base); thế điện cực E (trong chuẩn độ oxy hóa - khử),… Đường cong chuẩn độ cho phép ta chọn chỉ thị thích hợp để nhằm mục đích gặp sai số là nhỏ nhất.



Hình 6.1: Đường cong chuẩn độ 100,0 ml HCl 0,100 M bằng NaOH 0,100M

Bước nhảy chuẩn độ: Khi biểu diễn sự phụ thuộc của R theo A qua các đại lượng liên quan như đã nói ở phần đường cong chuẩn độ, ta sẽ thấy trên đồ thị xuất hiện một đoạn thẳng gần như song song với trục tung. Tại thời điểm đó ta thấy rằng: có sự thay đổi rất bé thể tích của thuốc thử R hay nồng độ thuốc thử R nhưng có sự thay đổi lớn (đột ngột) các giá trị liên quan đến dung dịch phân tích A. Điểm tương đương bao giờ cũng nằm trong bước nhảy này, vì thế, dựa vào bước nhảy cho phép chúng ta chọn chỉ thị một cách rộng rãi hơn nhưng vẫn bảo đảm tính chính xác bởi vì bước nhảy phụ thuộc vào sai số cho phép.

❖ **Chất chuẩn hóa học bậc một (sơ cấp) – chất gốc**

Chất chuẩn hóa học sơ cấp là chất có độ tinh khiết rất cao được dùng làm chất gốc trong các phương pháp thể tích và phương pháp khối lượng.

Tính chính xác của phương pháp phụ thuộc vào cách đánh giá chất lượng của hợp chất này. Chất chuẩn bậc một phải đạt các tiêu chuẩn sau đây:

- Có độ tinh khiết cao (từ 99,95% trở lên).
- Bền trong không khí và trong dung dịch.
- Không bị phân hủy hay bị thay đổi thành phần trong quá trình bảo quản.
- Có khối lượng phân tử càng lớn càng tốt để hạn chế sai số tương đối khi cân mẫu (sai số < 0,1%), ví dụ 6.1 chứng minh cho điều này.

- Có khối lượng mol ứng đúng với công thức phân tử.
- Không có nước hydrat hóa để thành phần chất rắn không thay đổi khi có sự thay đổi độ ẩm tương đối.
- Có tính tan tốt trong môi trường khi thực hiện chuẩn độ.

Một vài chất chuẩn sơ cấp như $KHCO_3$ (100,11 g/mol), C_6H_5COOH (122,15 g/mol). Trên thực tế chỉ có rất ít hợp chất đạt được các tiêu chuẩn trên.

❖ **Chất chuẩn hóa học bậc hai (thứ cấp)**

Khi chất chuẩn sơ cấp không có sẵn, chất chuẩn thứ cấp sẽ được sử dụng. Tuy nhiên, chất chuẩn thứ cấp luôn được chuẩn hóa bằng cách sử dụng một chất chuẩn sơ cấp.

Ví dụ: Natri borat: $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (381,24 g/mol); $C_2H_2O_4.2H_2O$ (126,07 g/mol),...

❖ **Các dung dịch chuẩn – điều kiện của dung dịch chuẩn**

Dung dịch chuẩn là một thuốc thử có nồng độ biết trước được dùng để chuẩn độ trong các phương pháp phân tích thể tích.

Các dung dịch chuẩn giữ một vai trò chủ yếu trong tất cả các phương pháp chuẩn độ, vì vậy cần thiết phải kiểm tra những tính chất cần phải có trong dung dịch, cách pha và biểu thị nồng độ của các dung dịch này.

Dung dịch chuẩn lý tưởng phải đạt các tiêu chuẩn sau:

- Đủ bền để không phải xác định lại nồng độ sau khi pha
- Tác dụng nhanh với chất cần phân tích
- Phản ứng phải hoàn toàn để đạt được điểm kết thúc đúng

6.1.3. Yêu cầu của phản ứng hóa học dùng trong chuẩn độ

Những phản ứng hóa học dùng trong phản ứng chuẩn độ cần thỏa mãn các yêu cầu sau:

(1) Thuốc thử đã chọn phải phản ứng hoàn toàn với chất cần định lượng theo phương trình phản ứng hóa học, nghĩa là theo tỷ lệ hợp thức đã xác định.

(2) Phản ứng phải diễn ra nhanh (tốc độ đủ lớn), với các phản ứng xảy ra chậm, cần làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách đun nóng hoặc thêm chất xúc tác thích hợp.

(3) Phản ứng phải chọn lọc, nghĩa là thuốc thử được dùng làm dung dịch chuẩn khi chuẩn độ chỉ có thể phản ứng với chất cần định lượng, không phản ứng với bất kỳ chất nào khác (phản ứng phụ) trong dung dịch phân tích. Trong dung dịch không được có mặt các chất gây trở ngại cho phản ứng chính hoặc gây khó khăn cho việc xác định điểm tương đương.

(4) Phải có chỉ thị thích hợp để xác định được điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ với sai số chấp nhận được.

Những yêu cầu đối với phản ứng dùng trong chuẩn độ kể trên đã làm hạn chế phạm vi ứng dụng của phân tích thể tích. Tuy nhiên, với sự phát triển không ngừng của khoa học, phạm vi ứng dụng ngày càng được mở rộng nhờ việc sử dụng các phản ứng mới và các phát hiện được nhiều chất chỉ thị mới.

6.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Cơ sở để phân loại các phương pháp phân tích thể tích là phản ứng hóa học xảy ra giữa chất xác định A với thuốc thử R thuộc loại phản ứng nào? Từ đó người ta chia phương pháp phân tích thể tích theo các loại phản ứng đó.

6.2.1. Phương pháp acid base

Là phương pháp dựa trên phản ứng trung hòa giữa acid và base.

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Phương pháp acid base cho phép xác định được lượng các acid (bằng phép đo kiềm) hoặc lượng các base (bằng phép đo acid), ngoài ra nó còn cho phép xác định hàng loạt các chất có liên quan đến phản ứng acid base.

6.2.2. Phương pháp oxy hóa khử

Phương pháp này dựa trên phản ứng oxy hóa khử tương ứng với sự trao đổi electron giữa hai chất: một chất cho một hoặc nhiều electron, chất thứ hai nhận electron.

Ví dụ: Định lượng $FeCl_3$ bằng dung dịch thiếc:

$$2\ FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2\ FeCl_2 + SnCl_4$$

6.2.3. Phương pháp chuẩn độ tạo phức

Là phương pháp chủ yếu nhằm định lượng các kim loại bằng thuốc thử là dạng acid amino polycacboxilic do tạo phức chất. Trong đó có thuốc thử quan trọng là etylen diamin tetra acetic (EDTA).

6.2.4. Phương pháp chuẩn độ kết tủa

Phương pháp này dựa trên sự tương tác của chất xác định A với thuốc thử R mà phản ứng xảy ra là phản ứng tạo hợp chất ít tan. Cần phải phân biệt phương pháp này với phương pháp phân tích trọng lượng, phương pháp này là phương pháp chuẩn độ kết tủa. Một trong những phương pháp quan trọng đó là phương pháp đo bạc, tức là dùng dung dịch $AgNO_3$ làm thuốc thử để tạo kết tủa với các ion halogen và một số anion khác.

6.3. KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ

Kỹ thuật chuẩn độ trong phương pháp phân tích thể tích nói chung là đơn giản. Kỹ thuật chuẩn độ thường chỉ đo thể tích của các dung dịch với những dụng cụ đo lường chính xác như ống hút (pipette), burette, bình định mức.

Các phương pháp được dùng trong phân tích thể tích là phương pháp trực tiếp và gián tiếp.

6.3.1. Kỹ thuật chuẩn độ trực tiếp

Chất cần định lượng phản ứng với dung dịch chuẩn. Phương pháp chuẩn độ đơn giản nhất là từ burette đã hiệu chỉnh chính xác thể tích dung dịch chất chuẩn B, người ta nhỏ từng giọt dung dịch chuẩn B vào một thể tích xác định dung dịch hay một lượng cân xác định chất A đã hòa tan trong dung môi thích hợp. Khi phản ứng kết thúc, biết lượng dung dịch chuẩn B dùng để phản với chất cần định lượng A thì có thể tính được hàm lượng của A.

Ví dụ: Phép chuẩn độ xác định HCl sử dụng NaOH làm thuốc thử. Cho NaOH phản ứng trực tiếp với HCl:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Điểm ngừng chuẩn độ được xác định bằng cách thêm vào dung dịch phân tích một lượng nhỏ chỉ thị phenolphthalein. Ngừng chuẩn độ khi dung dịch xuất hiện màu hồng.

6.3.2. Kỹ thuật chuẩn độ ngược hay chuẩn độ thừa trừ

Chuẩn độ này áp dụng trong trường hợp không thể thực hiện chuẩn độ trực tiếp. Bằng cách thêm một thể tích dư chính xác dung dịch chuẩn B vào một thể tích xác định dung dịch hay một lượng cân xác định chất A cần phân tích đã hòa tan trong dung môi thích hợp. Khi phản ứng kết

thúc, lượng dư thuốc thử B không tham gia phản ứng được chuẩn độ bằng dung dịch thuốc thử hỗ trợ C khác, đã biết nồng độ chính xác.

$$A + B_{dư} \rightarrow P + Q$$

Phản ứng chuẩn độ: $B + C \rightarrow E + F$

Theo định luật đương lượng: $eq_B = eq_C$

$$eq_{Bdư} = eq_A + eq_C$$

Ví dụ 6.1

Xác định hàm lượng C_2H_5OH trong một sản phẩm rượu thương mại như sau: Pha loãng 5,00 ml rượu thành 1 lít bằng bình định mức. Lấy 25,00 ml dung dịch rượu đã pha loãng cho vào bình erlen 250 ml, thêm 50,00 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02000 M, đun nóng trong môi trường acid. Phản ứng xảy ra như sau:

$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16\,H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Để nguội, thêm chính xác 20,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,1253 M vào bình erlen, chuẩn độ lượng Fe^{2+} dư trong dung dịch bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,02000 M thì hết 7,64 ml. Tính nồng độ phần trăm khối lượng – thể tích (w/v) của C_2H_5OH (46,07 g/mol) trong rượu.

Giải

Phản ứng chuẩn độ lượng Fe^{2+} dư:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 17H_2O$$

Tổng lượng $K_2Cr_2O_7$ đã dùng: $(50,00 + 7,46) \times 0,02000 = 1,1492$ mmol

Lượng $K_2Cr_2O_7$ đã phản ứng với Fe^{2+} là:

$$20,00 \times 0,1253 \times \frac{1}{6} = 0,41767 \text{ mmol.}$$

Lượng $K_2Cr_2O_7$ đã phản ứng với C_2H_5OH là:

$$1,1492 - 0,41767 = 0,73153 \text{ mmol.}$$

Khối lượng C_2H_5OH trong 25,00 ml mẫu đem phân tích là:

$$0,73153 \times \frac{3}{2} \times 46,07 \times 10^{-3} = 0,050552 \text{ g}$$

Phần trăm C_2H_5OH trong 5,00 ml rượu là:

$$\frac{0,050552}{5,00} \times \frac{1000}{25} \times 100\% = 40,44\% = 40,4\%.$$

6.3.3. Kỹ thuật chuẩn độ thế

Cho chất cần định lượng A tác dụng với lượng thuốc thử B thích hợp để tạo ra sản phẩm E. Sau đó chuẩn độ E bằng một thuốc thử khác C, dựa vào thể tích và nồng độ C để tính A.

$$A + B \rightarrow E + F$$

Phản ứng chuẩn độ: $E + C \rightarrow P + Q$

Theo định luật đương lượng: $eq_A = eq_B = eq_C$

Người ta dùng phương pháp này khi chất cần định lượng không phản ứng với dung dịch chuẩn nên cần có một chất trung gian.

Ví dụ: Dung dịch natri thiosulphate là một chất khử được dùng để chuẩn độ các chất oxy hóa yếu như iod nhưng không thể chuẩn độ được các chất oxy hóa mạnh như $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$. Vì vậy, trước hết cho $K_2Cr_2O_7$ tác dụng với thuốc thử trung gian KI trong môi trường acid để giải phóng iod.

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6KI \rightarrow 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Chuẩn độ iod giải phóng ra bằng dung dịch chính $Na_2S_2O_3$ thì có thể tính ra lượng $K_2Cr_2O_7$.

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

6.4. CÁCH TÍNH KẾT QUẢ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ

6.4.1. Quy tắc chung

Trong phương pháp thể tích, ta kết thúc chuẩn độ tại lân cận điểm tương đương, ở đó số mol đương lượng (hay số milimol đương lượng) thuốc thử bằng số mol đương lượng (hay số milimol đương lượng) chất cần xác định.

6.4.2. Tính kết quả theo nồng độ đương lượng thuốc thử

Có hai trường hợp thường gặp:

- Lấy V_B ml dung dịch chất B có nồng độ N_B đem chuẩn độ bằng dung dịch A có nồng độ N_A hết V_A ml , theo định luật đương lượng ta có:

$$V_A N_A = V_B N_B \qquad (6.1)$$

Trong đó, chất B là chất cần định lượng, chất A là chất để pha chế dung dịch chuẩn.

Từ công thức trên ta tính được nồng độ đương lượng chất cần xác định.

$$N_B = \frac{V_A N_A}{V_B} \quad (6.2)$$

Từ đây có thể tính được lượng chất B và các loại nồng độ khác.

Ví dụ 6.2

Tính lượng H_2SO_4 nguyên chất có trong 1 lít dung dịch acid sulfuric, biết rằng đem định lượng 20,00 ml dung dịch này tiêu thụ hết 22,00 ml NaOH 0,1020 N.

Giải:

V_B = 20,00 ml E_B= M/2 = 49,09

V_A = 22,00 ml N_A = 0,1020

$$N_B = \frac{V_A N_A}{V_B} = \frac{(22{,}00\ \text{ml})(0{,}1020\ \text{N})}{20{,}00\ \text{ml}} = 0{,}1122\ \text{N}$$

C(g/l) = 0,1122 x 49,04 = 5,5023 g/l

- Cân a gam chất A hòa tan thành dung dịch rồi chuẩn độ hết $V_B$ml dung dịch chất B có nồng độ N_B, ta có:

$$\frac{a}{E_A} 1000 = N_B V_B \quad (6.3)$$

(E_A: khối lượng đương lượng chất A)

Trong đó, chất A là chất gốc tinh khiết, chất B là dung dịch cần định lượng.

Những cách tính trên đây là áp dụng khi chuẩn độ trực tiếp hay chuẩn độ thế.

Ví dụ 6.3

Tính nồng độ đương lượng dung dịch KOH nếu 0,548 g chất kali hydrocacbonate ($KHCO_3$) phản ứng vừa đủ với 25,51 ml dung dịch KOH?

Giải:

V_B = 25,51 ml N_B= ?

a = 0,548 g E_A = 100,0 đương lượng gam/mol

$$N_B = \frac{a \times 1000}{E_A V_B} = \frac{0{,}548 \times 1000}{100 \times 25{,}51} = 0{,}2148\ N$$

6.4.3. Hệ số hiệu chỉnh

Trong quá trình tiến hành định lượng, thường dùng hệ số hiệu chỉnh(K_{cor}) để tính toán kết quả. Hệ số hiệu chỉnh chứng tỏ nồng độ thực của dung dịch lớn hơn hay nhỏ hơn nồng độ lý thuyết bao nhiêu lần.

$$K_{cor} = \frac{C_{rel}}{C_{theo}} \text{ hay } K_{cor} = \frac{T_{rel}}{T_{theo}} \quad (6.4)$$

C_{rel}, C_{theo}: lần lượt là nồng độ dung dịch thực tế và tính theo lý thuyết.

T_{rel}, T_{theo}: độ chuẩn thực tế và lý thuyết của dung dịch.

Tính hệ số hiệu chỉnh khi pha các dung dịch chuẩn theo một trong hai phương pháp sau đây:

- Nếu cân một lượng chất gốc, tính K_{cor} theo công thức:

$$K_{cor} = \frac{a}{V T_{theo}} \quad (6.5)$$

a: lượng cân chất gốc.

T_{theo}: độ chuẩn lý thuyết của dung dịch tính theo chất gốc

V: thể tích dung dịch cần định lượng

Trong công thức này, a/V chính là độ chuẩn thực (T_{rel}), ta lại có công thức (6.4).

- Nếu lấy một thể tích dung dịch gốc, K_{cor} tính theo công th ức (6.6).

$$K_{cor} = \frac{V_0}{V} K_{cor}^0 \quad (6.6)$$

V_0: thểtích dung d ịch gốc

V: thểtích dung d ịch cần định lượng

K_{cor}^0: hệ số hiệu chỉnh của dung dịch gốc

Trong thực hành phân tích, dùng hệ số hiệu chỉnh có nhiều lợi ích. Thật vậy, khi pha dung dịch gốc từ một chất gốc, bao giờ cũng phải tính toán trước lượng lý thuyết (a_{theo}) của chất gốc. Khi cân, vì lý do nào đó, có thể lượng cân thực tế (a_{rel}) chỉ xấp xỉ bằng a_{theo}, tính được K_{cor} như sau:

$$K_{cor} = \frac{C_{rel}}{C_{theo}} = \frac{a_{rel}}{a_{theo}}$$

Và có thể tính nhanh nồng độ thực của dung dịch gốc:

$C_{rel} = C_{theo} \times K_{cor}$

Ví dụ 6.4

Pha dung dịch acid oxalic $H_2C_2O_4.2H_20$ (126,066 g/mol) xấp xỉ 0,100 N bằng cách cân chính xác 6,2908 g hòa tan trong nước và định mức thành 1,00 lít dung dịch. Sau đó dùng 25,00 ml dung dịch này để chuẩn độ dung dịch NaOH thì tiêu tốn hết 25,80 ml NaOH. Tính nồng độ đương lượng của HCl.

Giải:

$E_{H_2C_2O_4.2H_2O} = 63,033$ (g/eq)

Lượng cân $H_2C_2O_4.2H_20$ cần phải lấy để pha chế được 1,00 lít dung dịch $H_2C_2O_40,1$ N là: 63,033 (g/eq) ×1,00 (l) ×0,100 (eq/l) = 6,3033 g.

- Tính hệ số hiệu chỉnh của acid oxalic: $K_{cor} = \frac{a_{rel}}{a_{theo}} = \frac{6,2908}{6,3033} = 0,9980$

- Tính N_{NaOH}, ta biết $V_{H_2C_2O_4} = 25,00$ ml; $N_{H_2C_2O_4} = 0,100$ N (K_{cor} = 0,9980) và V_{NaOH}= 25,80 ml.

$$N_{NaOH} = \frac{N_{H_2C_2O_4} \times V_{H_2C_2O_4} \times K_{cor}}{V_{NaOH}} = \frac{0,100 \times 25,00 \times 0,9980}{25,80}$$
$$= 0,0967 \text{ N.}$$

Các dung dịch chuẩn sau một thời gian bảo quản, do nhiều yếu tố ảnh hưởng, nồng độ bị thay đổi đi. Mỗi khi sử dụng lại, cần kiểm tra nồng độ, lúc đó không nhất thiết phải điều chỉnh cho đúng 0,1 N mà có thể ghi nồng độ lý thuyết kèm theo K_{cor}, ví dụ HCl 0,1N, K_{cor}= 0,998.

6.5. CÁCH PHA CHẾ DUNG DỊCH CHUẨN

6.5.1. Pha chế dung dịch gốc

Dung dịch gốc được pha chế từ chất gốc. Cân một lượng chính xác chất gốc trên cân phân tích, hòa tan và định mức thành dung dịch xác định.

Ví dụ: Để pha chế dung dịch gốc Na_2CO_3 0,100 M ta cần cân 106,000 × 0,100 = 10,6 g chất đó hòa tan và định mức thành 1 lít dung dịch.

6.5.3. Dung dịch chuẩn

Nếu dùng dung dịch gốc đem chuẩn độ thì dung dịch gốc đó là dung dịch chuẩn.

Nếu chất đã chọn cho chuẩn độ không thỏa mãn 4 yêu cầu của chất gốc đã nêu – tức là không có chất gốc – thì trước hết ta phải pha một dung dịch có nồng độ gần đúng, sau đó dùng dung dịch gốc hay một dung dịch chuẩn khác thích hợp để xác định lại nồng độ.

6.5.4. Pha loãng dung dịch chuẩn

Để tiết kiệm không gian trong các kho phòng thí nghiệm, các phòng thí nghiệm thường lưu trữ các dung dịch chuẩn ở các nồng độ đặc hơn nồng độ dung dịch cần dùng được gọi là ***dung dịch lưu trữ***. Ví dụ, acid hydrochloric thường được bảo quản như một dung dịch lưu trữ 12 M. Tuy nhiên, nhiều thí nghiệm cần các dung dịch acid hydrochloric có nồng độ thấp hơn (nồng độ loãng hơn), vì vậy cần phải pha loãng dung dịch dự trữ đến nồng độ cần thiết. Làm thế nào để chúng ta biết được cần phải lấy bao nhiêu dung dịch lưu trữ để sử dụng? Cách dễ nhất để giải quyết các vấn đề pha loãng là sử dụng phương trình pha loãng sau:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \qquad (6.7)$$

Trong đó: C_1, V_1 lần lượt là nồng độ mol (hoặc nồng độ đương lượng) và thể tích của dung dịch lưu trữ. C_2, V_2 lần lượt là nồng độ mol (hoặc nồng độ đương lượng) và thể tích của dung dịch sau khi pha loãng.

Ví dụ 6.5

Mô tả cách chuẩn bị 500,0 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,1000 M từ dung dịch lưu trữ $H_2C_2O_4$2,000 M?

Giải

Áp dụng phương trình (6.7) ta có:

V ml ×1,200 M = 500,0 ml ×0,1000 M

$$\rightarrow V = \frac{500{,}0 \text{ ml} \times 0{,}1000 \text{ M}}{2{,}000 \text{ M}} = 25{,}00 \text{ ml}$$

Hút chính xác 25,00 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 2,000 M thêm nước để pha loãng thành 500,0 ml.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

6.1. Trình bày nguyên tắc của phương pháp phân tích thể tích.

6.2. Phân biệt điểm tương đương và điểm kết thúc, dung dịch gốc và dung dịch chuẩn gốc.

6.3. Giải thích vai trò của chất gốc trong phương pháp chuẩn độ, các yêu cầu cần đáp ứng của một chất gốc.

6.4. Nêu ví dụ minh họa các kỹ thuật chuẩn độ.

6.5. Chất gốc tris – (hydroxymetyl) amino methan thường viết tắt THAM hoặc TRIS (M = 121,14) được dùng để chuẩn hóa HCl theo phản ứng.

$$(HOCH_2)_3CNH_2 + HCl \rightarrow (HOCH_2)_3CNH_3^+Cl^-$$

0,4922 g THAM cần dùng để chuẩn 23,45 ml dung dịch HCl. Tính C_N của HCl.

6.6. Để xác định hàm lượng khí CO trong khí gas, người ta cho 2,03 lít mẫu khí gas đi qua I_2O_5 dạng bột đun nóng ở 150^0C. Phản ứng diễn ra như sau:

$$I_2O_5(rắn) + CO(khí) \rightarrow 5CO_2(khí) + I_2(hơi)$$

Iod giải phóng được hấp thụ vào 8,25 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,01101 M. Lượng $Na_2S_2O_3$ dư được chuẩn lại với dung dịch iod 0,00947 M hết 3,49 ml. Hãy tính hàm lượng (mg) khí CO (M = 28) trong 1 lít khí gas.

6.7. Một dung dịch $HClO_4$ được xác định nồng độ bằng cách sau: hòa tan 0,3747 g chất gốc HgO vào dung dịch KBr.

$$HgO\ (rắn) + 4Br^- + H_2O \rightarrow HgBr_4^{2-} + 2OH^-.$$

Lượng OH^- giải phóng ra cần 37,79 ml dung dịch $HClO_4$ để trung hòa. Tính nồng độ mol của acid.

6.8. Một mẫu chất hữu cơ có chứa Hg(II). Để xác định hàm lượng Hg(II) trong mẫu, người ta vô cơ hóa mẫu bằng HNO_3. Sau khi xử lý (pha loãng mẫu), chuẩn độ Hg(II) bằng phản ứng:

$$Hg^{2+} + 2SCN^- \rightarrow Hg(SCN)_2$$

Lượng mẫu đã lấy 3,776 g và dùng hết 21,30 ml dung dịch NH_4SCN 0,1144 M. Tính nồng độ phần trăm (w/w) Hg(II) trong mẫu.

6.9. Lượng protein trong một mẫu pho mát được xác định bằng phương pháp Kjeldahl để xác định nitơ. Sau khi xử lý 0,9814 g mẫu pho mát, nitơ bị oxy hóa thành NH_4^+, cho NaOH dư vào để chuyển hết NH_4^+thành NH_3, amoniac được chưng cất vào sinh hàn chứa 50,00 ml HCl 0,1047 M. Lượng HCl dư thừa sau đó được chuẩn độ bằng NaOH 0,1183M thì tiêu tốn hết 22,84 ml. Tính %(w/w) protein trong pho mát, biết rằng cứ 6,38 g protein chứa 1,00 g nitơ trong hầu hết các sản phẩm sữa.

6.10. 100 ml nước suối đã được xử lý để chuyển tất cả sắt trong mẫu về Fe^{2+}. Thêm 25,00 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,002107 M vào xảy ra phản ứng:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Lượng $K_2Cr_2O_7$ dư được chuẩn độ ngược bằng Fe^{2+}0,00979 M thì hết 7,47 ml. Tính nồng độ phần triệu (ppm) của sắt trong mẫu nước suối.

6.11. Chuẩn độI_2 giải phóng ra từ quá trình khử của 0,1238 g chất chuẩn KIO_3 thì hết 41,27 ml dung dịch natri thiosulfate.

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Tính nồng độ mol của $Na_2S_2O_3$.

Chương VII
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID - BASE
(PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA)

MỤC TIÊU

- ***Sử dụng đúng các công thức để tính pH của dung dịch trong các trường hợp chuẩn độ.***
- ***Trình bày được ý nghĩa của phương pháp chuẩn độ trung hòa và biết cách chọn chỉ thị màu, xác định được sai số chỉ thị của phép phân tích.***
- ***Ứng dụng phương pháp chuẩn độ trung hòa để định lượng các chất có trong các đối tượng phân tích khác nhau.***

7.1. BẢN CHẤT, NGUYÊN TẮC CỦA PHƯƠNG PHÁP TRUNG HÒA

Một trong các phương pháp phân tích thể tích quan trọng là phương pháp chuẩn độ acid base. Bản chất của phương pháp là dựa trên sự tương tác giữa các acid và base. Phương trình hóa học xảy ra trong dung dịch là tương tác của ion H^+ với ion OH^- tạo thành H_2O.

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \text{ hay } H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Phương pháp này cho phép xác định lượng (khối lượng, nồng độ) của các acid (bằng dung dịch kiềm chuẩn) hay các dung dịch kiềm (bằng dung dịch acid chuẩn) và các tương tác của các chất với acid hay với base. Dung dịch chuẩn trong phương pháp này là các acid như: HCl, H_2SO_4,… hay kiềm như NaOH, KOH,… Các chất này không đáp ứng được các nhu cầu của chất gốc nên không phải là dung dịch chuẩn gốc. Do đó chỉ chuẩn bị chúng với nồng độ gần đúng, sau đó xác định nồng độ chính xác của chúng bằng các dung dịch gốc khác. Ví dụ để xác định nồng độ của dung dịch acid, dùng borate ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) hay Na_2CO_3 khan để pha chế dung dịch gốc. Các chất này đáp ứng được các yêu cầu của chất gốc.

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ H^+ và OH^- thay đổi tức là pH của dung dịch thay đổi. Tại điểm tương đương có sự thay đổi đột ngột pH của dung dịch và ta thu được dung dịch có pH nhất định ở vùng acid, trung tính hoặc kiềm. Khi đạt điểm tương đương thường không có những

biến đổi có thể quan sát được. Vì vậy, người ta có thể cho thêm vào dung dịch định lượng những chất gọi là chất chỉ thị có màu sắc thay đổi ở lân cận điểm tương đương để nhận ra được và kết thúc quá trình chuẩn độ.

Về mặt lý thuyết, nghiên cứu một phép chuẩn độ tức là nghiên cứu đầy đủ các khâu: chỉ thị cho phép chuẩn độ, xây dựng phương trình đường cong chuẩn độ để dựng đường cong và từ đó xây dựng phương trình tính sai số.

Như đã nói một vấn đề quan trọng trong phân tích thể tích là phải chọn chất chỉ thị thích hợp sao cho điểm kết thúc chuẩn độ càng gần sát điểm tương đương càng tốt. Để làm được điều đó cần nghiên cứu đầy đủ đặc tính của chất chỉ thị.

7.2. CHỈ THỊ TRONG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID BASE

7.2.1. Khái niệm

Chất chỉ thị trong phương pháp trung hòa là những chất mà màu sắc của nó thay đổi cùng với sự thay đổi pH của dung dịch, được gọi là chất chỉ thị acid –base hay chất chỉ thị pH. Các chất chỉ thị pH là những acid hoặc base hữu cơ yếu, trong đó dạng acid và dạng base liên hợp có màu khác nhau phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của chúng.

7.2.2. Lý thuyết về sự đổi màu của chỉ thị

Thuyết ion: Theo thuyết này thì chất chỉ thị trong phương pháp trung hòa là những acid hay base hữu cơ yếu, có màu dạng phân tử khác màu ở dạng ion.

Ví dụ: quỳ ở dạng phân tử có màu đỏ, dạng ion có màu xanh, nó là một acid yếu.

Nếu ký hiệu mọi chỉ thị acid dạng phân tử của chỉ thị là HInd, dạng base liên hợp với nó là Ind^-, trong dung dịch có cân bằng sau:

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+$$

Hay: $$HInd \rightleftharpoons Ind^- + H^+ \qquad (7.1)$$

Khi pH thay đổi thì cân bằng (7.1) sẽ chuyển dịch sang phải hoặc sang trái, chất chỉ thị sẽ tồn tại chủ yếu dưới một trong hai dạng nên dung dịch sẽ có màu của dạng acid (HInd) hay của dạng base (Ind^-).

Ví dụ sự phân ly của quỳ được biểu diễn như sau:

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

Đỏ Xanh

Khi hòa tan vào trong nước thì dạng phân tử và dạng ion cùng tồn tại cho nên sẽ có màu tím, nếu thêm acid vào sẽ có màu đỏ, ngược lại thêm base vào thì dung dịch sẽ có màuxanh. Loại chỉ thị cảhai d ạng đều có màu được gọi là chỉ thị hai màu. Metyl dacam cũng là chỉ thịhai màu, tromg môi trườngacid có màu đỏ, trong môi trường base có màu vàng, ở pH bằng4 có màu hỗn hợp của hai dạng là màu đỏda cam. Ngoài ra còn có chỉ thị một màu tức chỉ thị một trong các dạng có màu còn dạng kia không màu, như phenolphthalein trong môi trường acid không màu, trong base có màu đỏ.

Đối với các chỉ thị là những base hữu cơ yếu cũng được giải thích tương tự. Bằng cách ký hiệu dạng phân tử là IndOH và dạng ion là Ind^+. Trong dung dịch chúng phân ly theo phương trình:

$$IndOH \rightleftharpoons Ind^+ + OH^-$$

Nếu thêm base vào dung dịch trên thì cân bằng sẽ dịch chuyển sang trái và dung dịch sẽcó màu d ạng phân tử. Nếu thêm acid vào dung dịch trên thì cân bằng sẽchuy ển sang phải và dung dịch sẽ có màu dạng ion.

Tóm lại, thuyết ion giải thích về chỉ thị rất đơn giản và giải thích một cách trực quan cơ chế của sự thay đổi màu sắc của chỉ thị dưới ảnh hưởng của các ion H^+và OH^- tham gia vào dung dịch. Thuyết này giải thích một cách định lượng về sự thay đổi màu của chị khi pH trong dịch thay đổi, tuy nhiên thuyết ion không cho một quan niệm đầy đủ về ảnh hưởng của cấu tạo chất hữu cơ đối với màu của chúng. Do đó xuất hiện nhóm thứ hai, nhóm thuyết mang màu.

Thuyết nhóm mang màu: Theo thuyết nàythì màu của chất chỉ thị acid – base được quyết định bởi sự có mặt trong các phân tử của chúng các nhóm nguyên tử đặc biệt gọi là những "nhóm mang màu".

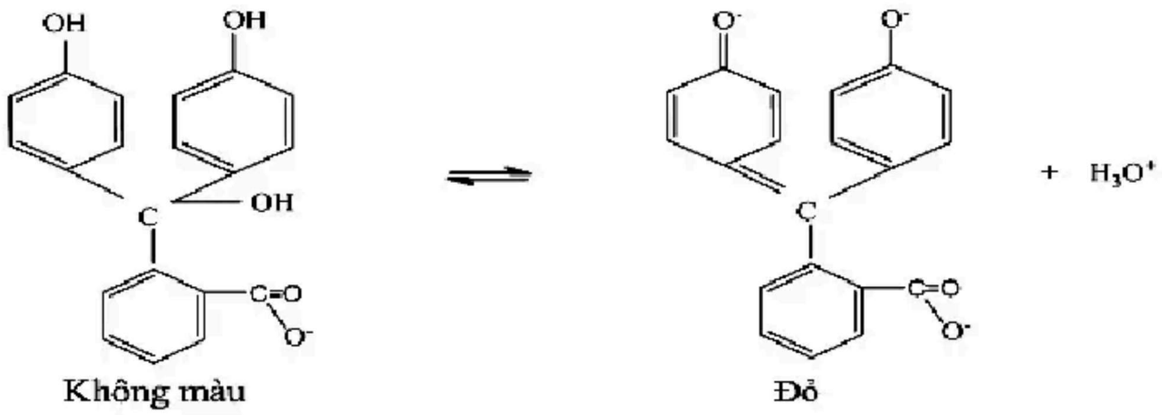
Ví dụnhóm carbonyl (C = O), nhóm nitro (O=N $\rightarrow$) có thể chuyển hóa thành nhóm nitrozo (OH–N=), nhóm azo (–N=N–) biến đổi thành hydrazo (–N=N–H), nhóm benzo (= =) chuyển thành nhóm quinoid ( )…

Như vậy màu sắc của chỉ thị phụ thuộc không những vào sự phân ly (ion hóa) của các phân tử chất chỉ thị mà còn phụ thuộc vào cấu tạo của chúng và sự có mặt của các nhóm mang màu. Đây là cơ sở của quan niệm mới về thuyết mang màu của chỉ thị. Khi pH của dung dịch thay đổi sẽ xảy ra sự chuyển vị của các nguyên tử bên trong, dẫn tới sự thay đổi màu sắc của dung dịch và như vậy các chất chỉ thị có thể tồn tại ở hai dạng, dạng này có thể chuyển đổi sang dạng khác phụ thuộc vào đại lượng pH.

Thuyết ion mang màu: Từ những trình bày ở trên thì thuyết *ion mang màu* về chỉ thị là đúng đắn hơn cả. Theo thuyết này thì sự thay đổi màu của chỉ thị được gây nên bởi sự kết hợp hoặc tách các ion H^+ từ các phân tử của chúng kèm theo sự thay đổi cấu tạo phân tử, đây là sự thống nhất giữa hai thuyết (thuyết ion và thuyết nhóm mang màu) hợp thành thuyết ion mang màu.

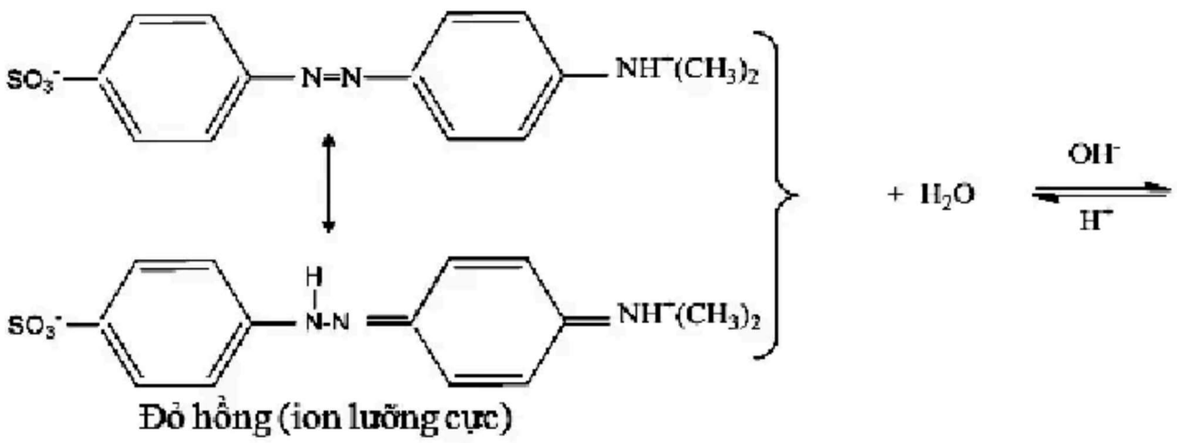
Ví dụ: sự đổi màu của hai chất chỉ thị sau:

Phenolphthalein

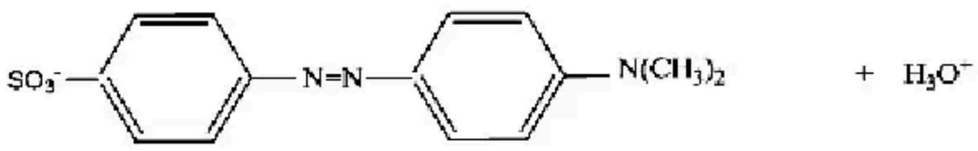


Không màu Đỏ

Methyl da cam



Đỏ hồng (ion lưỡng cực)



Vàng (anion)

Cấu trúc của các chỉ thị đều rất phức tạp và sự chuyển từ dạng acid sang dạng base đều có kèm theo sự chuyển vị nội phân tử làm thay đổi màu sắc của chất chỉ thị. Tùy theo cấu trúc mà chất chỉ thị có thể có điện tích khác nhau, ví dụ dạng acid có thể là phân tử trung hòa điện HIn d, cation $HInd^+$, anion $HInd^-$ hoặc ion lưỡng tính $HInd^{\pm}$…

Màu của chất chỉ thị thay đổi một khoảng giá trị pH hẹp, khoảng pH này phụ thuộc vào tính chất của chỉ thị chứ không phụ thuộc vào các chất phản ứng với nhau.

❖ ***Các yêu cầu đối với chỉ thị:***

- Màu của chỉ thị phải khác rõ trong những giá trị pH gần nhau.
- Sự đổi màu của chất chỉ thị cần phải xảy ra rõ ràng trong một khoảng pH nhỏ.
- Màu của chất chỉ thị càng đậm càng tốt.
- Lượng kiềm hay acid thêm vào để làm thay đổi màu của chỉ thị càng ít càng tốt để khỏi ảnh hưởng kết quả chuẩn độ.
- Sự biến đổi màu phải thuận nghịch với sự biến đổi pH trong dung dịch trong quá trình chuẩn độ.

Do những yêu cầu trên nên đã hạn chế việc sử dụng chất chỉ thị acid base, số chất chỉ thị được sử dụng rộng rãi hiện nay không quá 20 chất.

Việc lựa chọn đúng chất chỉ thị có ý nghĩa rất quan trọng trong phép định phân. Để lựa chọn chính xác chất chỉ thị thì phải biết rõ khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị.

7.2.3. Khoảng pH chuyển màu của chỉ thị acid – base

Mỗi chất chỉ thị acid – base thường có một khoảng pH chuyển màu, ta có thể tính được khoảng pH đó.

Từ cân bằng (7.1) ta có:

$$K_{HInd} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} \rightarrow [H^+] = K_{HInd}\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Hay: $pH = pK_{HInd} - \lg\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$ (7.2)

Biểu thức (7.2) cho thấy với một chất chỉ thị đã cho, pH thay đổi theo tỷ số $\frac{[HInd]}{[Ind^-]}$. Vì hai dạng Ind^- và HInd có màu sắc khác nhau nên tỷ số này quyết định màu sắc của chỉ thị.

Thực nghiệm cho thấy rằng với đa số các chất chỉ thị màu pH, bằng mắt thường chúng ta chỉ có thể phân biệt được hai dạng màu riêng biệt khi tỷ lệ nồng độ trong dung dịch của dạng này và dạng kia lớn hơn nhau gấp 10 lần. Tuy nhiên, giá trị này là giá trị lớn nhất cần có, trong một số trường hợp, tùy thuộc màu của hai dạng mà tỷ số có thể nhỏ hơn.

$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = \frac{1}{10}$: chất chỉ thị có màu dạng Ind^-.

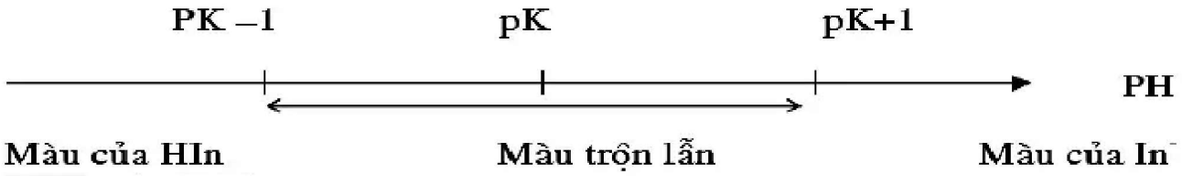
$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = 10$: chất chỉ thị có màu dạng HInd.

Thay các tỷ lệ này vào (7.2) ta có:

$$pH = pK_{HInd} \pm 1 \rightarrow pK_{HInd} - 1 \leq pH \leq pKH_{Ind} + 1 \qquad (7.3)$$

Vậy khoảng giá trị từ $pK_{HInd} - 1$ đến $pK_{HInd} + 1$ được gọi là khoảng chuyển màu của chỉ thị acid - base.

Ví dụ đối với chỉ thị metyl da cam khoảng chuyển màu từ 3,1 –4,4, nghĩa là ở khoảng giá trị pH > 4,4, mắt chúng ta chỉ thấy màu vàng của dạng base (Ind^-) và ở pH < 3,1 thì chỉ thấy màu đỏ của dạng acid (HInd) và dĩ nhiên ở khoảng giữa hai giá trị đó chúng ta sẽ nhận thấy màu trung gian là da cam.



Chú ý: Khoảng màu tính được ở trên (pK ±1) chỉ mang tính quy ước. Đối với nhiều chất chỉ thị sự đổi màu đã xảy ra khi tỷ lệ nồng độ các dạng có màu chưa đạt tới 10, vì vậy khoảng pH chuyển màu nhỏ hơn 2 đơn vị. Ví dụ, khoảng chuyển màu của metyl da cam là 3,1 –4,4...

7.2.4. Chỉ số chuẩn độ pT của chất chỉ thị

Người ta còn dùng khái niệm chỉ số pT của chất chỉ thị acid - base để chỉ giá trị pH tại đó màu thay đổi rõ nhất, tại giá trị pH này chúng ta sẽ ngừng chuẩn độ để kết thúc quá trình chuẩn độ. Thông thường giá trị pT trùng với pK_{HInd} của chỉ thị. Tuy nhiên do mắt người có nhạy cảm không giống nhau với các màu nên khoảng đổi màu của chỉ thị thường hẹp hơn, tức là tỷ số nồng độ hai dạng màu nhỏ hơn 10 lần và giá trị pK_{HInd} có thể không nằm chính giữa khoảng pH đổi màu.

Đối với loại chỉ thị có một màu, ví dụ phenolphthalein dạng acid (HInd) không màu, dạng base (Ind^-) có màu hồng thì màu của dung dịch sẽ do nồng độ dạng Ind^- quyết định. Nếu gọi C_0 là nồng độ ban đầu của chỉ thị, C là nồng độ của Ind^- cần đạt tới đểnh ận ra màu của nó. Khi đó, pH của dung dịch đểmàu c ủa Ind^-xu ất hiện là:

$pH = pK_{HInd} - \lg \frac{C_0 - C}{C}$ có nghĩa là pH của khoảng đổi màu phụ thuộc vào nồng độ chất chỉ thị. Ví dụ với phenolphthalein, nếu trong dung dịch phenolphthalein bão hòa chỉ cần pH bằng 8 thì màu hồng đã xuất hiện,

còn nếu ở nồng độ loãng hơn 10 lần thì ở pH bằng 9 màu hồng mới xuất hiện.

Chỉ số chuẩn độ pT không những phụ thuộc vào chất chỉ thị mà còn phụ thuộc vào thứ tự chuẩn độ.

Chẳng hạn, khi chuẩn độ acid HCl bằng dung dịch NaOH dùng phenolphthalein làm chỉ thị, màu của dung dịch sẽ chuyển từ không màu (pH ≤8,3) đến màu đỏ (pH ≥ 10), nhưng thực tế thì khi chuẩn độ đến pH = 9, chúng ta đã thấy rõ màu hồng và ngừng chuẩn độ. Trường hợp này pT = 9. Ngược lại, khi chuẩn độ dung dịch NaOH bằng dung dịch HCl cũng dùng chỉ thị là phenolphthalein, thì chuẩn độ từ màu đỏ (pH ≥10) sang màu vàng (pH ≤8,3), không thể dừng ở pT = 9 vì từ màu đỏ sang màu hồng rất khó phân biệt, nên trường hợp này pT = 8.

Dưới đây là số liệu của một số chỉ thị acid base có nhiều ứng dụng trong chuẩn độ được trình bày ở Bảng 7.1.

Bảng 7.1: Một số chất chỉ thị acid – base trong môi trường thường gặp

Chất chỉ thị	Màu dạng acid	Màu dạng base	Khoảng pH chuyển màu	pKa	pT
Thymol xanh*	Đỏ	Vàng	1,2 –2,8	1.7	2,0
Metyl da cam	Đỏ	Vàng	3,1 –4,4	3,7	4
Bromocresol xanh	Vàng	Xanh	3,8 –5,4	4,7	4,5
Methyl đỏ	Đỏ	Vàng	4,2 –6,3	5,0	5,5
Bromocresol tía	Vàng	Đỏ tía	5,2 –6,8	6,1	6,0
Bromthymol xanh	Vàng	Xanh	6,0 –7,6	7,1	7,0
Phenol đỏ	Vàng	Đỏ	6,8 –8,0	7,8	7,5
Cresol đỏ	Vàng	Đỏ	7,2 –8,8	8,2	8,0
Thymol xanh*	Vàng	Xanh	8,0 –9,6	8,9	8,5
Phenolphthalein	Không màu	Đỏ	8,3 –10,0	9,6	9,0
Thymolphthalein	Không màu	Xanh	9,3 –10,5	10,2	10,0
Alizarin vàng	Vàng	Da cam/Đỏ	10,1 –12,0	11,07	11

Ghi chú:

- Dấu(*) là c ác chỉ thị thông dụng.

- Khi sử dụng các chất chỉ thị cần lưu ý các yếu tố ảnh hưởng đến sự thay đổi màu của chỉ thị như: sự có mặt các ion trong dung dịch, nhiệt độ, dung môi,… Ví dụ, dung môi rượu hay aceton (có hằng số điện môi nhỏ hơn nước) làm cho acid và base ít phân ly hơn nên ảnh hưởng đến khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị.
- Trong nhiều trường hợp, người ta dùng hỗn hợp các chất chỉ thị để quan sát sự đổi màu của chỉ thị rõ hơn. Có thể cùng thêm vào với chất chỉ thị một chất màu khác không nhạy với sự thay đổi pH nhưng chất này hợp với màu của chất chỉ thị thành một màu dễ nhận hơn. Cũng có thể kết hợp hai chất chỉ thị có pK_{HInd} gần nhau thành một màu dễ nhận và chúng đổi màu ở khoảng pH trung gian của hai chỉ thị đó.
- Chỉ thị vạn năng là hỗn hợp gồm nhiều chỉ thị mà màu sắc của nó thay đổi theo các giá trị pH khác nhau. Có nhiều công thức để pha chỉ thị vạn năng, dưới đây là một ví dụ:

Phenolphthalein	: 1 phần
Methyl đỏ	: 2 phần
Vàng methyl	: 3 phần
Bromthymol xanh	: 4 phần
Thymol xanh	: 5 phần

Hỗn hợp này cho màu đỏ ở pH = 2, da cam ở pH = 4, vàng ở pH = 6, lục ở pH = 8, xanh lam ở pH = 10. Người ta thường dùng giấy tẩm chỉ thị vạn năng. Khi thử ta chỉ cần nhỏ một giọt dung dịch cần thử lên giấy và đối chiếu màu trên giấy với thang màu mẫu (đã ghi chú pH) để biết được pH của dung dịch. Một số chỉ thị hỗn hợp được cho ở bảng Phụ lục.

7.2.5. Nguyên tắc chọn chỉ thị

- pH tương đương nằm trong khoảng chuyển màu của chỉ thị.

- Chỉ thị có pT trùng với pH tương đương hay gần sát với điểm tương đương.

- Chỉ thị có khoảng chuyển màu nằm trong bước nhảy của phép chuẩn độ.

- Chỉ thị có pT nằm trong bước nhảy của phép chuẩn độ.

Có thể chọn chỉ thị cho phép chuẩn độ dựa vào một trong các nguyên tắc trên. Các nguyên tắc chọn chỉ thị nêu trên cho thấy mức độ nghiêm ngặt của chỉ thị sẽ giảm dần theo thứ tự chọn từ trên xuống.

7.3. CÁCH XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Khi chuẩn độ, muốn xác định điểm tương đương phải dùng chất chỉ thị. Trong trường hợp lý tưởng, khi kết thúc chuẩn độ chất chỉ thị phải đổi màu đúng ở điểm tương đương nghĩa là pT của chỉ thị phải trùng với pH của dung dịch ở điểm tương đương. Nhưng thực tế pT không trùng với pH ở thời điểm tương đương, hoặc lớn hơn, hoặc nhỏ hơn. Do đó ta sẽ chuẩn độ thiếu hoặc thừa và sẽ dẫn đến sai số, để phép chuẩn độ đạt kết quả tốt nhất, sai số nằm trong phạm vi cho phép, người ta thường dùng hai phương pháp sau:

- Phương pháp vẽ đường định phân (đường cong chuẩn độ) hay là phương pháp đồ thị.

- Phương pháp tính sai số chỉ thị của phép chuẩn độ.

Khi chuẩn độ có thể tiến hành trong dung môi nước hay không nước. Ở đây, chúng ta nghiên cứu các trường hợp chuẩn độ trong dung môi nước.

Trước tiên chúng ta sẽ nghiên cứu phương pháp dựng đường cong chuẩn độ.

7.4. NGUYÊN TẮC XÂY DỰNG ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ ACID-BASE

Đối với mỗi phép chuẩn độ, điều quan trọng nhất đó là chọn chỉ thị thích hợp. Để làm được điều đó cần phải xây dựng được đường cong chuẩn độ biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong dung dịch theo lượng dung dịch chuẩn cho vào khi chuẩn độ. Đường chuẩn độ có thể xây dựng theo tọa độ pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ với F_t (F_t là tỷ số giữa số đương lượng chất chuẩn với số đương lượng chất cần chuẩn) hoặc với thể tích thuốc thử cho vào.

Nếu quy ước nồng độ đương lượng và thể tích của dung dịch chuẩn (R) là C_R và V_t. Nồng độ đương lượng và thể tích của dung dịch cần xác định (X) là C_0 và V_o thì F_t là:

$$F_t = \frac{C_R V_t}{C_0 V_0} \qquad (7.4)$$

F_t là đại lượng không thứ nguyên, biểu thị tỷ phần chuẩn độ tại thời điểm "t" (t là chữ đầu của titation), (F_t là chữ đầu của Fraction, nghĩa là tỷ phần).

Trong tiến trình chuẩn độ, F_t tăng tuyến tính theo V_t, còn C_R, C_0, V_o bất biến.

Tại điểm tương đương ta có $V_t = V_{eq}$ thì $C_R V_{eq} = C_0 V_0$ nên:

$$F_{eq} = \frac{C_R V_{eq}}{C_0 V_0} = 1,00 \quad (7.5)$$

tức là chất X cần xác định trong bình tam giác (erlen) đã được chuẩn độ 100%.

Khi dung dịch đột ngột đổi màu, phép chuẩn độ kết thúc và ghi $V_t = V_{end}$. Đó là điểm cuối của phản ứng chuẩn độ. Thường thấy V_{end} không trùng khớp với V_{eq}, nghĩa là F_{end} khác 1,00, gây ra sai số chỉ thị.

Khi $V_t < V_{eq}$ nên $F_{end} < 1,00$, nghĩa là chất X chưa chuẩn độ hết. Tiến trình chuẩn độ đã kết thúc trước điểm tương đương.

Khi $V_t > V_{eq}$ nên $F_{end} > 1,00$, nghĩa là đã cho dư thuốc thử R. Tiến trình chuẩn độ đã kết thúc sau điểm tương đương.

Đơn giản hơn là xây dựng đường cong chuẩn độ biểu diễn sự phụ thuộc của pH trong dung dịch chuẩn độ và thể tích thuốc thử cho vào trong quá trình chuẩn độ.

Giả sử dung dịch chất nghiên cứu là acid hay base và dung dịch chuẩn là base hay acid có cùng một nồng độ xác định.

Giả sử chất cần xác định có nồng độ $C_0 = 0,1$ M và $V_0 = 100$ ml. Sau đó ta sẽ tính được các giá trị pH của dung dịch ứng với các thời điểm chuẩn độ:

- Trước khi định phân: Khi chưa thêm thuốc thử, $V_t = 0$ ml.

- Trước điểm tương đương ($V_t < V_{eq}$): giai đoạn đang định phân khi thêm thuốc thử chưa đủ lượng tương đương, giả sử khi thêm 50%, 90%, 99,9% lượng cần thiết.

- Tại điểm tương đương ($V_t < V_{eq}$): khi thêm đúng 100% lượng thuốc thử cần thiết.

- Sau điểm tương đương ($V_t > V_{eq}$): ở giai đoạn thêm thừa thuốc thử, giả sử thừa 0,1%, 1%, 10%,…

Nối các giá trị pH lại ta sẽ được một đường cong định phân.

7.5. CÁC TRƯỜNG HỢP CHUẨN ĐỘ

7.5.1. Chuẩn độ dung dịch acid mạnh bằng base mạnh hay ngược lại

Giả sử chuẩn độ 100,0 ml HCl bằng dung dịch NaOH, có cùng nồng độ 0,100 M.

7.5.1.1. ***Khảo sát sự biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ***

Khi chuẩn độ dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH ta nhỏ dần dần dung dịch NaOH vào dung dịch HCl, phản ứng sẽ xảy ra như sau:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (i)$$

Hay: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad K = 1/K_w = 10^{14}$

Bởi vì hằng số cân bằng của phản ứng khá lớn nên phản ứng chuẩn độ coi như xảy ra hoàn toàn.

Nhiệm vụ đầu tiên trong việc xây dựng đường cong chuẩn độ là tính toán thể tích NaOH cần thiết để đạt đến điểm tương đương. Tại điểm tương đương, từ phản ứng (i) ta có:

Số mol HCl = Số mol NaOH hay $C_aV_a = C_bV_b$

Trong đó C_a, V_a lần lượt là nồng độ và thể tích của acid HCl; và C_b, V_b là nồng độ và thể tích của base NaOH. Thể tích NaOH cần để đạt điểm tương đương là:

$$V_{eq} = V_b = \frac{C_aV_a}{C_b} = \frac{(0{,}100M)(100{,}0\ ml)}{0{,}100M} = 100\ ml$$

(1) Trước khi chuẩn độ: Dung dịch phân tích là dung dịch acid mạnh, ta có:

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg 10^{-1} = 1$$

(2) Vùng trước điểm tương đương: Ở giai đoạn này ta chưa cho đủ lượng NaOH nên dung dịch lúc đó còn lại một lượng HCl chưa định phân, đồng thời có một lượng NaCl được tạo thành. Bởi vậy pH của dung dịch được tính theo lượng HCl còn lại: $pH = -\lg C_{HCl}$ (còn lại). Gọi V_b là thể tích dung dịch NaOH (C_b) cho vào trong quá trình khi chuẩn độ. Vậy nồng độ HCl dư trong dung dịch là:

$$[HCl]_{dư} = \frac{\text{số mol HCl dư}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{C_aV_a - C_bV_b}{V_a + V_b}$$

+ Giả sử ta cho 90% lượng NaOH cần thiết (tương ứng 90 ml dung dịch NaOH 0,1M) vào 100,0 ml HCl 0,100 M. Như vậy ta đã trung hòa được 90% lượng HCl ban đầu. Lượng acid còn lại trong dung dịch chưa được trung hòa là 10%.

$$[HCl]_{dư} = \frac{(0{,}100M)(100{,}0\ ml) - (0{,}100M)(90{,}0\ ml)}{190\ ml} = 0{,}53.10^{-2}\ M$$

$\rightarrow pH = 2{,}28$

Các giá trị pH khi cho những thể tích NaOH khác được trình bày ở Bảng 7.2.

(3) Tại điểm tương đương: Khi cho đúng một lượng tương đương NaOH vào dung dịch HCl thì toàn bộ HCl bị trung hòa hết tạo thành dung dịch NaCl, khi đó dung dịch là trung tính. pH được xác định dựa vào sự phân ly của nước.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w$$

x x

$K_w = x^2 \rightarrow x = 1{,}00 \times 10^{-7}$ M → pH = 7

Vậy pH tại điểm tương đương trong quá trình chuẩn độ của bất kỳ base mạnh (hoặc acid) với acid mạnh (hoặc base) sẽ là 7,00 ở 25°C.

(4) Vùng sau điểm tương đương: Ở giai đoạn này ta cho thừa NaOH và dung dịch phân tích lúc đó có dư NaOH khi đó pH của dung dịch được tính theo lượng NaOH dư, pH được tính theo công thức pH = 14 + lgC_{NaOH} (thừa).

$$[NaOH]_{dư} = \frac{\text{số mol NaOH dư}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b}$$

Giả sử ở thời điểm ta đã cho đến 100,1 ml NaOH tức là thừa ra 0,1 ml NaOH nghĩa là thừa ra 0,1% so với lượng cần thiết.

$$[OH^-]_{dư} = \frac{(0{,}100M)(100{,}1\ ml) - (0{,}100M)(100{,}0\ ml)}{(100{,}0+100{,}1)ml}$$
$$= 4{,}998.10^{-5}\ M$$

→ pH = 9,7

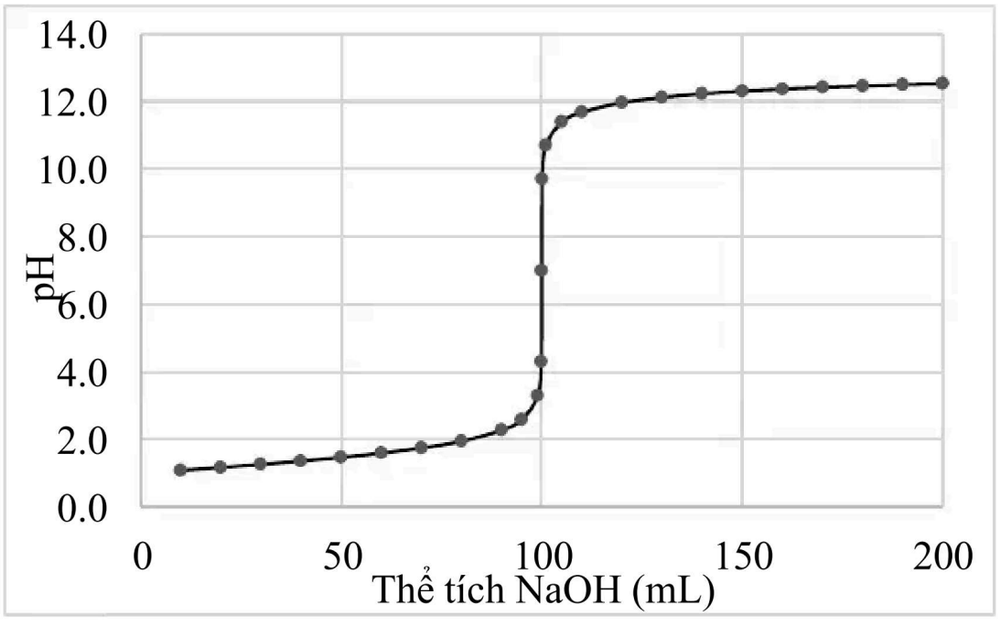
Có thể tóm tắt sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ ở Bảng 7.2.

Bảng 7.2: Chuẩn độ100 ml HCl 0,100 M bằng NaOH 0,100M

%NaOH cho vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính h	pH	Ghi chú
0	Acid mạnh	h = Ca	1	
50			1,48	
90			2,28	
99			3,30	
99,9			4,30	Bước nhảy pH
100	Trung tính	h = oh = 10^{-7}	7	
100,1	Base mạnh	$h = \frac{10^{-14}}{oh}$	9,7	
101			10,7	
110			11,68	
200			12,52	

7.5.1.2. ***Vẽ đường định phân***

Đường cong chuẩn độ acid mạnh bằng base mạnh được trình bày ở Hình 7.1. Trục tung ghi giá trị của pH từ 0 đến 14, còn trục hoành ghi lượng NaOH thêm vào (ml).



Hình 7.1: Đường cong định phân 100,0 ml HCl 0,100 M bằng NaOH 0,100 M

7.5.1.3. ***Nhận xét và chọn chỉ thị***

- Điểm tương đương trùng với điểm trung tính (pH = 7).

- Nhìn vào sự thay đổi pH trong quá trình định phân ta thấy từ lúc ban đầu cho đến khi đã trung hòa được 99,9% lượng acid, pH của dung dịch thay đổi từ từ, chỉ thay đổi vài đơn vị pH (từ 1 đến 4). Nhưng ở giai đoạn gần đến điểm tương đương (khi thiếu và thừa ra 0,1% NaOH - ứng với sai số ± 0,1%, nghĩa là khi ta thêm 0,2 ml NaOH (v ài giọt) có sự thay đổi đột ngột của pH (đường biểu diễn trở nên dốc đứng), khoảng pH này (4,3 – 9,7) gọi là bước nhảy chuẩn độ pH của đường định phân.

- Từ thời điểm cho thừa 0,1 ml NaOH (thừa 0,1%) trở đi thì pH của dung dịch tăng dần dần như đoạn đầu của đường định phân.

- Trong thực tế người ta ít khi định phân 100 ml dung dịch mà thường là 10 hay 15 ml , như vậy bước nhảy xuất hiện tương ứng với lượng thiếu và thừa khoảng 0,1% thuốc thử hay 0,03 ml NaOH (tương ứng với 1 – 2 giọt dung dịch).

- Xuất hiện bước nhảy rất có lợi cho quá trình chuẩn độ. Vì từ phương trình cơ bản của chất chỉ thị $pH = pK + \lg \frac{[In^-]}{[HIn]}$ nếu pH thay đổi

đột ngột lúc thêm thừa 1 – 2 giọt dung dịch NaOH thì kéo theo tỷ số $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ thay đổi đột ngột và do đó màu của chỉ thị thay đổi rõ rệt. Nếu không có bước nhảy thì màu của chỉ thị sẽ thay đổi chậm và từ từ đến mức không biết rõ thời điểm nào thì cần kết thúc định phân. Bước nhảy càng dài thì phép định phân càng chính xác.

Bước nhảy trên đường cong chuẩn độ có một ý nghĩa thực tế rất quan trọng. Tùy thuộc vào yêu cầu độ chính xác của phép chuẩn độ (sai số cho phép của chỉ thị) mà bước nhảy nằm trong khoảng các giá trị của pH ứng với thời điểm thiếu hay thừa lượng thuốc thử cần thiết. Thông thường, bước nhảy nằm trong khoảng các giá trị của pH ứng với thời điểm khi còn dư 0,1% lượng acid tự do chưa được chuẩn độ đến khi cho dư 0,1% lượng kiềm (nghĩa là sai số chỉ thị cho phép của phương pháp chuẩn độ này là ± 0,1%).

Chọn chất chỉ thị để xác định điểm tương đương

Như đã biết, dùng chất chỉ thị acid- base để kết thúc định phân chỉ thị thay đổi màu rõ nhất, vậy rõ ràng khi đó pH của dung dịch bằng pT của chất chỉ thị. Nếu kết thúc định phân tại:

- Điểm tương đương thì pT = pH = 7 là lý tưởng, kết quả chính xác 100%.

- Đầu bước nhảy: pH = 4,3, trong trường hợp này ta định phân hơi thiếu 0,1% thuốc thử, nghĩa là đã mắc sai số 0,1%.

- Cuối bước nhảy pH = 9,7, khi đó ta đã định phân thừa 0,1% thuốc thử, nghĩa là đã mắc sai số chỉ thị +0,1%. Vậy kết thúc định phân trong khoảng 4,3 – 9,7 tức là trong khoảng đó chất chỉ thị đổi màu rõ nhất thì kết quả định phân chỉ mắc sai số tối đa là 0,1% (trong phạm vi sai số cho phép). Từ đó ta có quy tắc sau:

Để phương pháp chuẩn độ mắc sai số chỉ thị không vượt quá 0,1%, nên chọn chỉ thị pH có pT (giá trị pH tại thời điểm ngưng định phân) nằm trong khoảng bước nhảy của phép định phân.

Trong trường hợp định HCl 0,1 M bằng NaOH 0,1 M có bước nhảy pH từ 4,3 đến 9,7 thì có thể dùng các chỉ thị như: metyl da cam, Bromocresol xanh, metyl đỏ, Bromocresol tía, Bromthymol xanh, phenol đỏ, phenolphthalein.

7.5.1.4. Điều kiện định phân

Muốn xác định chính xác điểm tương đương thì phải có bước nhảy pH. Bước nhảy pH càng dài càng tốt vì sẽ chọn được nhiều chất chỉ thị và định phân sẽ dễ chính xác hơn.

Nếu định phân dung dịch đặc hơn giả sử có nồng độ 1M thì bước nhảy pH sẽ dài hơn, pH trong khoảng3 – 11, trái lại nếu HCl loãng hơn, giả sử nồng độ 0,01 M thì bước nhảy pH trong khoảng 5 – 9, nồng độ 0,001 M thì bước nhảy chuẩn độ pH trong khoảng6 –8 (Hình 7.2).

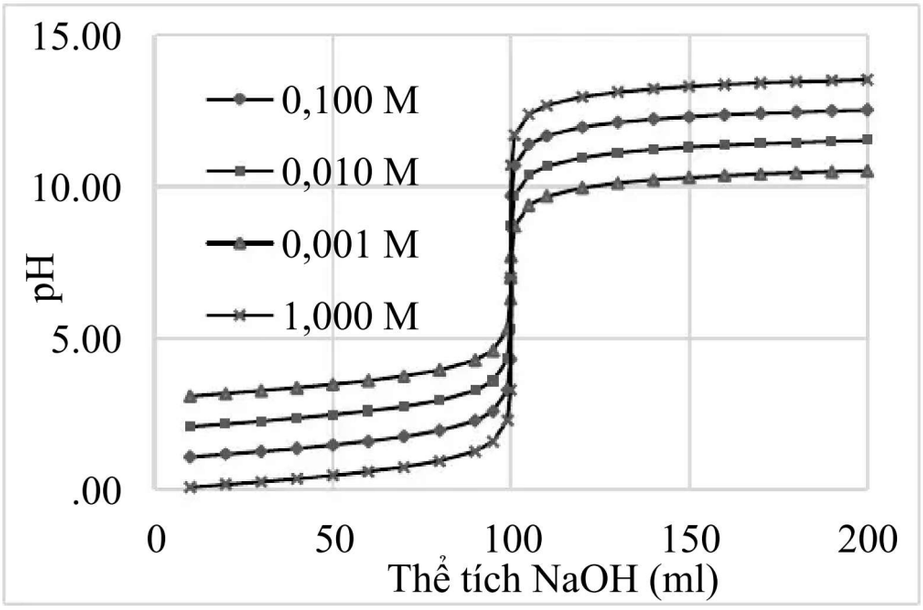
Vậy rõ ràng nồng độ dung dịch càng loãng, bước nhảy pH càng ngắn và tất nhiên dung dịch loãng đến mức nào đó sẽ không có bước nhảy nữa. Ở đây ta có thể tìm được nồng độ giới hạn của dung dịch phân tích như sau:

Gọi a là nồng độ ban đầu, bảng biến thiên pH ở trên cho ta thấy rằng ở trước điểm tương đương khi còn 0,1% acid chưa định phân thì pH ít nhất phải nhỏ hơn pH ở thời điểm tương đương thì mới có bước nhảy, nghĩa là:

$pH < 7$ hay lgC_{HCl} (còn lại) < 7 hay C_{HCl} (còn lại) $> 10^{-7}$

C_{HCl} (còn lại) $= (a \times 0,1)/100 > 10^{-7}$ hay $a > 10^{-4}$

Vậy muốn định phân được acid mạnh bằng base mạnh với sai số chỉ thị không vượt quá 0,1% thì dung dịch cần chuẩn độ phải có nồng độ ban đầu $C > 10^{-4}$ M.



Hình 7.2: Đường cong định phân 100,0 ml HCl bằng NaOH ở các nồng độ khác nhau

Áp dụng: Dựng đường cong định phân 50,00 ml NaOH 0,02000 M bằng dung dịch HCl 0,1000M.

7.5.2. Sai số chuẩn độ

Do việc dùng chất chỉ thị để xác định điểm tương đương như đã trình bày (mục 7.5.1.3) khó có thể làm trùng điểm kết thúc định phân với

điểm tương đương, vì vậy phép định phân thường mắc sai số chuẩn độ (sai số do chỉ thị, thuộc sai số hệ thống). Theo trên ta thừa nhận phép chuẩn độ mắc sai số +0,1%. Dưới đây trình bày cách tính chính xác hơn.

Sai số chuẩn độ là tỷ số phần trăm giữa lượng chất chuẩn đã cho dư hoặc còn thiếu so với lượng cần thiết để chuẩn độ đến điểm tương đương.

$$q = \frac{V_f - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100\% \qquad (7.6)$$

V_f: thể tích thuốc thử ứng với thời điểm kết thúc định phân.

V_{eq}: thể tích thuốc thử ứng với thời điểm tương đương.

Ví dụ 7.1

Dùng metyl đỏ đểchu ẩn độ50,0 ml 0,100 N HCl b ằng dung dịch NaOH 0,100 N. Sai sốchu ẩn độ s ẽlà bao nhiêu n ếu pH ở điểm kết thúc định phân là 5,0?

Giải

Thểtích t ại thời điểm ngừng chuẩn độ được tính bằng biểu thức sau:

$$[H^+] = \frac{0{,}100(50{,}0 - V_f)}{(50{,}0 + V_f)} = 10^{-5}\ \text{M}$$

Giải phương trình trên được V_f= 49,99 ml.

Vậy sai sốchu ẩn độ: $q = \frac{(V_f - 50{,}0)}{50{,}0}$= - 0,02 %.

7.5.3. Định phân acid yếu bằng base mạnh hay ngược lại

Acid yếu như CH_3COOH, C_6H_5COOH, NH_4^+(NH_4Cl),… Giả sử định phân 50,0 ml dung dịch CH_3COOH 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M.

Tương tự như trường hợp định phân acid mạnh bằng base mạnh, trước tiên, chúng ta tính lượng NaOH cần thêm vào 50,0 ml dung dịch CH_3COOH 0,1 M để đạt điểm tương đương.

Tại điểm tương đương: Số mol HCl = Số mol NaOH

$C_aV_a = C_bV_b$

$$V_{eq} = V_b = \frac{C_aV_a}{C_b} = \frac{(0{,}100\text{M})(50{,}0\ \text{ml})}{0{,}0500\text{M}} = 50{,}0\ \text{ml}$$

- Trước khi định phân

Trước định phân khi chưa cho NaOH vào, trong dung dịch chỉ có acid yếu CH_3COOH 0,1 M. Vì vậy tính pH dựa vào phương trình phân ly của acid tương ứng.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_{acid})$$

Thay các số liệu vào phương trình tính pH ta được:

$$pH = \frac{1}{2}(4,75 - \log 10^{-1}) = 2,88.$$

- Trước điểm tương đương

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Ở giai đoạn này, dung dịch gồm CH_3COOH còn lại chưa định phân, CH_3COONa tạo thành và H_2O. Đây là dung dịch của cặp acid base liên hợp CH_3COOH/CH_3COO^-. Như đã trình bày ở Chương IV, để tính pH của dung dịch, ta áp dụng phương trình Henderson - Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Dùng công thức này ta tính được pH tại các điểm trung gian của quá trình chuẩn độ.

Trong đó [HA] là nồng độ của acid CH_3COOH còn lại trong dung dịch chưa định phân, CH_3COO^- là nồng độ muối tạo thành sau khi cho NaOH vào.

Nồng độ acid chưa phản ứng là:

$$[CH_3COOH] = \frac{\text{Số mol } CH_3COOH \text{ chưa phản ứng}}{\text{Tổng thể tích dung dịch}} = \frac{C_aV_a - C_bV_b}{V_a + V_b}$$

Nồng độ acetate tạo thành là:

$$[CH_3COO^-] = \frac{\text{Số mol NaOH thêm vào}}{\text{Tổng thể tích dung dịch}} = \frac{C_bV_b}{V_a + V_b}$$

Chẳng hạn, sau khi thêm 10 ml dung dịch NaOH, nồng độ của CH_3COOH và CH_3COO^- tương ứng là:

$$[CH_3COOH] = \frac{(0,100M)(50,0\text{ ml}) - (0,100M)(10,0\text{ ml})}{50,0\text{ ml} + 10,0\text{ ml}} = 0,0667M$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{(0,100M)(10,0\text{ ml})}{50,0\text{ ml} + 10,0\text{ ml}} = 0,0167M$$

Giá trị pH tính được là:

$$pH = 4,76 + \log\frac{0,0167}{0,0667} = 4,16$$

Tính toán tương tự, giá trị pH sau khi thêm 45,0 ml dung dịch NaOH (tương ứng 90% so với thời điểm tương đương) là 5,71. Các giá trị pH khi cho những thể tích NaOH khác được trình bày ở Bảng 7.3.

- Tại điểm tương đương

Tại điểm tương đương, lượng acid acetic có trong dung dịch tác dụng vừa đủ với dung dịch NaOH cho vào, tại thời điểm này trong dung dịch có H_2O và CH_3COONa. pH trong dung dịch được tính chủ yếu dựa vào ion CH_3COO^-, đây là một base yếu. Để tính pH của dung dịch, trước tiên ta tính nồng của CH_3COO^- (C_m).

$$[CH_3CO0^-] = \frac{\text{Số mol } CH_3COO^-}{\text{Tổng thể tích}} = \frac{(0{,}100\text{M})(50{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 50{,}0\text{ ml}} = 0.0500\text{M}$$

Cách tính pH như được trình bày ở Chương IV đối với base yếu.

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH \quad K_b = 5{,}71 \times 10^{-10}$

Bỏ qua cân bằng của nước và giả sử $[OH^-]$ phân ly không đáng kể (do K_b quá bé). Áp dụng công thức

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \lg C_m)$$

Và ta có $pH = 7 + \frac{1}{2}(4{,}76 + \lg 0{,}0500) = 8{,}73$.

- Sau điểm tương đương (điểm cuối chuẩn độ)

Là giai đoạn định phân cho thừa một lượng NaOH. Lượng NaOH dư này tồn tại trong dung dịch cùng với lượng muối CH_3COONa được tạo thành trong phản ứng. Dung dịch CH_3COONa cho phản ứng kiềm, do đó càng làm tăng tác dụng của NaOH nghĩa là làm tăng pH.

Giả sử sau khi thêm 50,05 ml (tương ứng với lượng NaOH dư 0,1%). Trong dung dịch lúc này có:

$$[CH_3CO0^-] = \frac{\text{Số mol } CH_3COO^-}{\text{Tổng thể tích}} = \frac{(0{,}100\text{M})(50{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 50{,}05\text{ ml}} = 0.04997\text{M}$$

$$[OH^-] = \frac{(0{,}100\text{M})(50{,}05\text{ ml}) - (0{,}100\text{M})(50{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 50{,}05\text{ ml}} = 0{,}500 \times 10^{-4}\text{M}$$

Bỏ qua cân bằng của nước, pH của dung dịch được tính như sau:

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_b = 5{,}71.10^{-10}$

(0,04977 –x) x (x + 0,500 x10 $^{-4}$)

$$\frac{x(x+0{,}500.10^{-4})}{(0{,}04977-x)} = 5{,}71.10^{-10}$$

Thực tế thì pH tăng lên không đáng kể và có thể bỏ qua sự thủy phân của CH_3COONa. Vì vậy, pH trong dung dịch do lượng dư NaOH quyết định. Áp dụng công thức tính pH của một base mạnh.

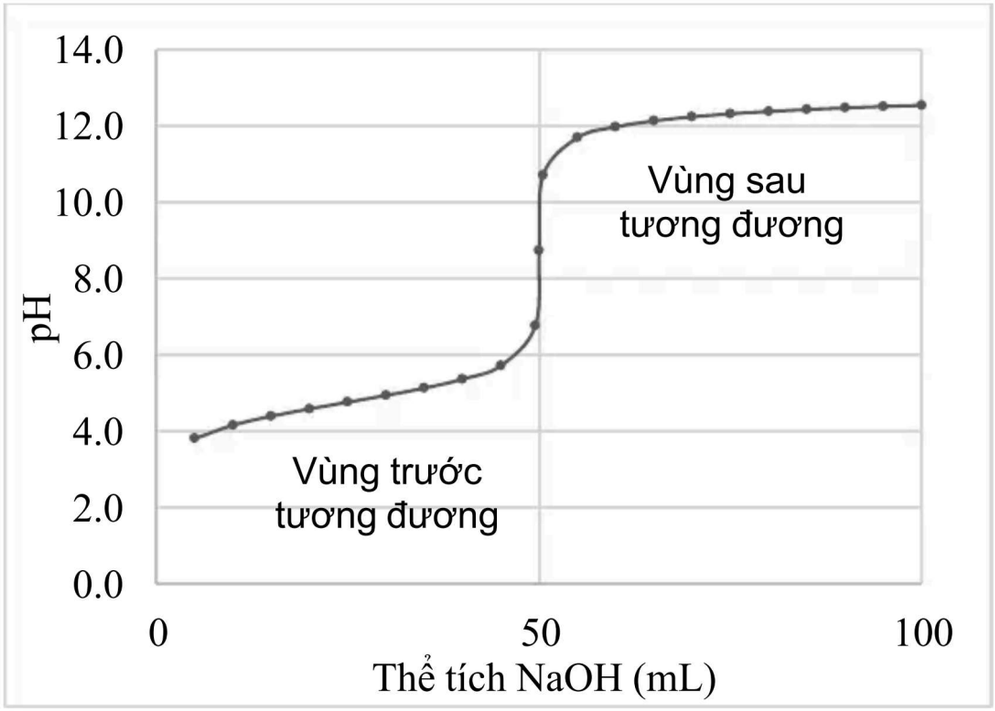
Giả sử cho dư 0,05ml NaOH (dư 0,1%), khi đó pH= 9,70.

Có thể tóm tắt sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình định phân ở Bảng 7.3:

Bảng 7.3: Định phân 50 ml CH_3COOH 0,1 M bằng NaOH 0,1 M

%NaOH cho vào	Tính chất dung dịch	Công thức tính pH	pH	Ghi chú
0	Acid yếu	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - lgC_a)$	4,16	
50	Cặp acid – base liên hợp	$pH = pK_a + lg\frac{C_m}{C_a}$	4,76	
90			5,71	
99			6,76	
99,9			7,76	Bước nhảy chuẩn độ
100	Base yếu	$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + lgC_m)$	8,73	
100,1	Base mạnh	$pH = 14 + lgC_b$	9,70	
110			11,68	
150			12,30	
200			12,52	

Đường cong định phân acid yếu bằng base mạnh được trình bày ở Hình 7.3. Trục tung ghi giá trị của pH từ 0 đến 14, còn trục hoành ghi lượng NaOH (ml) thêm vào.



Hình 7.3: Đường cong chuẩn độ 50,0 ml acid acetic ($pK_a = 4,76$) bằng NaOH 0,100 M

Từ đồ thị ta thấy rằng:

Điểm tương đương không trùng với điểm trung tính mà nằm trong miền kiềm.

- Ở gần điểm tương đương cũng có bước nhảy nhưng ngắn hơn nhiều (7,76 – 9,70) so với trường hợp định phân acid mạnh HCl. Sở dĩ như vậy vì CH_3COOH là acid yếu nên $[H^+]$ của nó nhỏ hơn $[H^+]$ của HCl có cùng độ với CH_3COOH.

- Từ nhận xét trên ta thấy rõ ràng bước nhảy pH của đường định phân acid dài hay ngắn phụ thuộc vào mức độ mạnh hay yếu của acid mà ta định phân nghĩa là phụ thuộc vào hằng số acid K_a. K_a càng lớn bước nhảy pH càng dài. K_a càng nhỏ bước nhảy càng ngắn và tất nhiên K_a nhỏ đến mức độ nào đó thì không có bước nhảy. Vậy ta thử tìm giá trị giới hạn của K_a trong điều kiện định phân acid có $C_a = 0,100M$ với sai số cho phép ±0,1%.

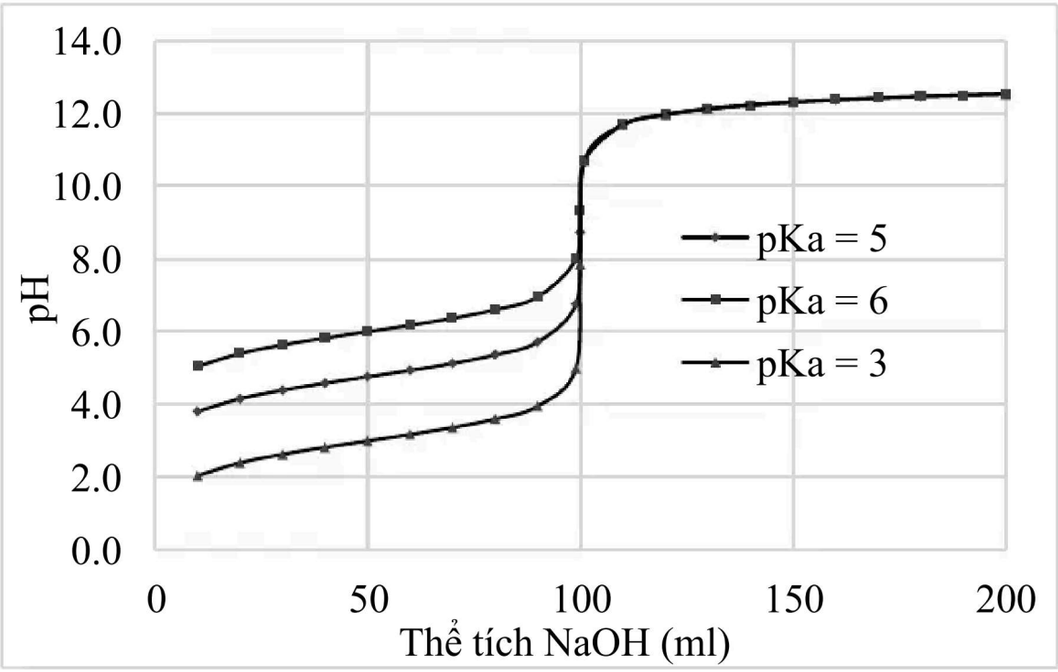
- Muốn có bước nhảy pH trên đường định phân thì pH ở đầu bước nhảy rõ ràng phải không trùng với pH ở cuối bước nhảy và phải nhỏ hơn.

pH ở đầu bước nhảy như đã tính ở trên là:

$$pH = pK_a + \lg C_m/C_a = pK_A + \lg 99,9/0,1 \approx pK_a + 3$$

Còn pH ở cuối bước nhảy là 9,70. Vậy rõ ràng khi pH = pK_a+ 3 < 9,70 hay pKa < 6,7 hay $K_a > 10^{-6,7}$.

Kết luận: Ta có thể định phân được acid yếu 0,100M bằng acid mạnh 0,100M với độ chính xác ± 0,1% chỉ khi$K_a > 10^{-6,7}$(Hình 7.4).



Hình 7.4: Đường cong chuẩn độ dung dịch acid yếu với $K_a$khác nhau

Trong thực tế người ta có thể tăng cường độ acid bằng cách cho thêm chất nào đó có khả năng tạo phức với acid yếu, ví dụ như H_3BO_3là acid rất yếu có $K_a = 5{,}8.10^{-10}$ không thể định phân trực tiếp bằng base mạnh được. Nếu cho thêm glyxerin vào, nó sẽ tạo phức với H_3BO_3 và như vậy H_3BO_3 trở nên mạnh và có thể định phân trực tiếp với chỉ thị phenolphthalein.

Chọn chất chỉ thị

Trong trường hợp này ta có thể chọn được những chất chỉ thị acid - base nào mà có 7,75 ≤pT ≤9,73 và phenolphth alein là chất chỉ thị thích hợp nhất trong số các chất chỉ thị thường dùng.

7.5.4. Định phân base yếu bằng acid mạnh hay ngược lại

Base yếu có thể là NH_4OH, CH_3COO^-, CN^-,…

Giả sử định phân 50,00 ml dung dịch NaCN 0,0500 M bằng dung dịch HCl 0,1000M.

$$CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$$

Tính pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ

(1) Trước khi chuẩn độ

Dung dịch chỉ có NaCN, đây là một base yếu, pH của dung dịch được tính như đã trình bày ởC hương IV.

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ $\quad K_b$

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1{,}00 \times 10^{-14}}{4{,}9 \times 10^{-10}} = 2{,}04 \times 10^{-5}$$

$[HCN] = [OH^-]$

$$[CN^-] = C_{NaCN} - [OH^-] \approx C_{NaCN} = 0{,}0500\text{M}$$

Cho nên có thể viết:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_{NaCN}} = \sqrt{2{,}04 \times 10^{-5} \times 0{,}0500} = 1{,}01 \times 10^{-3}\text{M}$$

$pH = 14 - (-\log 1{,}01 \times 10^{-4}) = 11{,}00$

(2) Trước điểm tương đương

Tại các thời điểm trước điểm tương đương (các điểm trung gian của quá trình chuẩn độ). Cách lập luận tương tự, ta cũng có trong quá trình chuẩn độ, ngoài lượng base tự do chưa chuẩn độ (NaCN) còn có HCN được tạo thành. Đây là dung dịch của cặp acid base liên hợp HCN/CN^-.

$CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$

Giả sử sau khi thêm 10,00 ml HCl, nồng độ củaHCN và CN^- tương ứng là:

$$[NaCN] = \frac{(0{,}0500\text{ M})(50{,}0\text{ ml}) - (0{,}100\text{ M})(10{,}0\text{ ml})}{50{,}0\text{ ml} + 10{,}0\text{ ml}} = \frac{1{,}500}{60{,}00}\text{M}$$

$$[HCN] = \frac{(0{,}100\text{ M})(100{,}0\text{ ml})}{60{,}00\text{ ml}} = \frac{1{,}000}{60{,}00}\text{M}$$

Giá trị pH tính được là:

$$pH = 9{,}31 - \log\frac{1{,}000/60{,}00}{1{,}500/60{,}00} = 9{,}49$$

Tính tương tự khi tiếp tục cho thêm HCl vào dung dịch ở vùng trước tương đương.

(3) Tại điểm tương đương: Trong dung dịch chỉ có HCN được tạo thành, đây là dung dịch acid yếu, vì vậy pH được tính như đã trình bày ở Chương IV đối với dung dịch acid yếu.

$$[HCN] = \frac{(0{,}100\text{M})(25{,}00\text{ ml})}{75{,}00\text{ ml}} = 0{,}03333\text{M}$$

$pH = \frac{1}{2}(pK_a - lgC_{HCN}) = \frac{1}{2}(9{,}31 - lg0{,}03333) = 5{,}39$

(4) Sau điểm tương đương

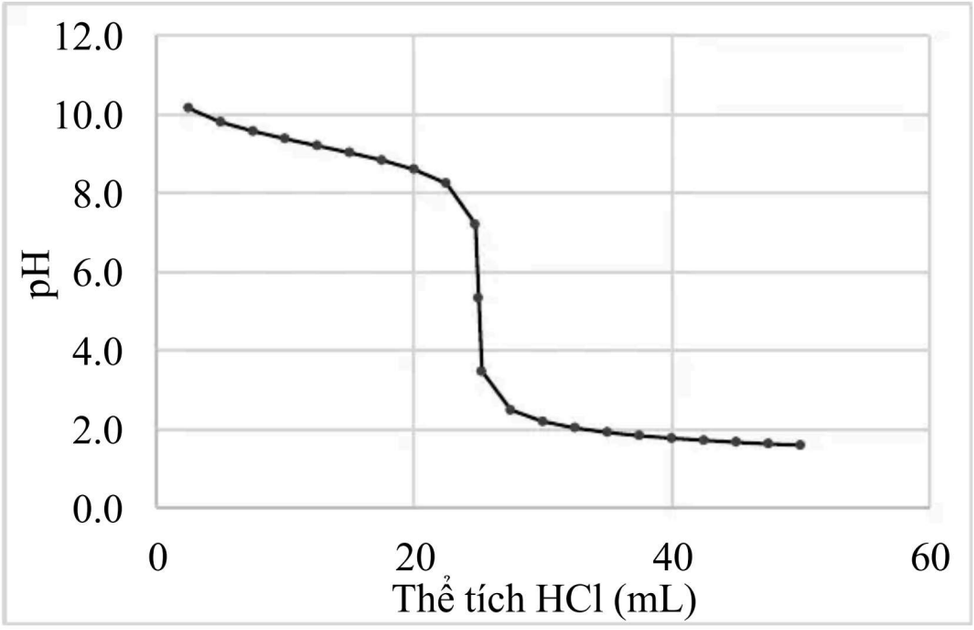
Tương tự ta cũng có pH phụ thuộc vào lượng dư dung dịch acid HCl.

Hay $pH = -lgC_{HCl}$

pH tại các điểm của đường cong chuẩn độ được được trình ở Bảng 7.4, đường cong chuẩn độ được biểu diễn ở Hình 7.5.

Bảng 7.4: pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ NaCN

% HCl cho vào	% base còn lại	pH	Ghi chú
0	100	11,00	
10	90	10,26	
40	60	9,49	
60	40	9,13	
80	20	8,71	
99.9	0,1	6,31	
100	0	5,39	Bước nhảy pH
100.1		4,48	
110		2,49	
140		1,93	
150		1,85	
200		1,60	



Hình 7.5: Đường cong chuẩn độ 50,0 ml NaCN 0,0500M bằng HCl 0,100M

Nhận xét:

- Điểm tương đương không trùng với điểm trung tính mà nằm trong miền acid (Hình 7.5).

- Ở gần điểm tương đương có bước nhảy pH: 6,21 – 4,48 ngắn hơn trường hợp định phân NaOH bằngHCl nguyên nhân là do NaCN là base yếu.

- Rõ ràng đường định phân base yếu có bước nhảy càng dài khi K_b càng lớn tức là K_a càng nhỏ và K_b càng bé K_a càng lớn thì bước nhảy càng ngắn.

Cũng tương tự như trên ta chứng minh được rằng $K_b > 10^{-6,7}$ nghĩa là $K_a < 10^{-6,7}$ thì trên đường định phân mới có bước nhảy pH.

Chất chỉ thị có thể dùng những chất nào có $4,24 \leq pT \leq 6,21$.

7.5.5. Định lượng một acid yếu bằng một base yếu hay ngược lại

Trường hợp định phân acid yếu bằng base yếu hay ngược lại không có ứng dụng trong thực tế phân tích. Vì tại lân cận điểm tương đương, pH biến đổi quá ít (hay trên đường định phân không có bước nhảy pH) nên không chọn được chỉ thị acid- base để xác định điểm tương đương được chính xác, do đó ta không thể định phân acid yếu bằng base yếu chính xác được. Cần phải tìm cách định lượng khác.

Vậy muốn định phân chính xác acid hay base theo phương pháp trung hòa bằng chất chỉ thị acid base thì một trong hai chất tác dụng phải là acid hay base mạnh.

7.5.6. Điều kiện định phân riêng biệt một acid (hay base) trong hỗn hợp hai acid (hay base)

Giả sử có hỗn hợp hai acid HA_1 (K_{a1}) và HA_2(K_{a2}) có nồng độ xấp xỉ nhau và bằng C, hằng số $K_{a1} > K_{a2}$. Hỗn hợp này được chuẩn độ bằng NaOH. Hãy tìm điều kiện để có thể xác định riêng được HA_1 với sai số không quá 1%.

Khi định lượng có các phản ứng sau có thể xảy ra:

$$HA_1 + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (i)$$

$$HA_1 + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (ii)$$

Vì $K_{a1} > K_{a2}$ nên lúc đầu chỉ có (i) xảy ra, còn (ii) xem như không xảy ra, nhưng về sau thì cả hai phản ứng xảy ra đồng thời, nên pH c ủa dung dịch phải là kết quảc ủa hai phản ứng. Ta có:

$$\mathrm{p\,H} = \mathrm{p}\,K_{\mathrm{a1}} - \lg\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a2}} - \lg\frac{[HA_2]}{[A_2^-]}$$

Hay

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{a2}} = \lg\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} - \lg\frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \qquad (7.7)$$

Muốn sai sốkhông quá 1% thì [A $_1^-$] = 99%C; [HA_1] = 1%C; [A_2^-] = 1%C; [HA_2] = 99%C. Thay các giá trịnày vào (7.7) ta có:

$$\mathrm{p}K_{\mathrm{a1}} - \mathrm{p}K_{\mathrm{a2}} = 4$$

Hay $$\frac{K_{\mathrm{a1}}}{K_{\mathrm{a2}}} = 10^4 \qquad (7.8)$$

Tương tự, muốn định lượng riêng HA_1v ới sai sốkhông quá 0,1% thì:

$$\frac{K_{\mathrm{a1}}}{K_{\mathrm{a2}}} = 10^6 \qquad (7.9)$$

7.5.7. Định phân một đa acid

Các acid đa chức có nhiều nấc phân ly khác nhau ứng với các hằng số phân ly khác nhau, vì vậy mà khi chuẩn độ acid đa chức, phép chuẩn độ có thể tiến hành từng nấc riêng lẻ hoặc không thể chuẩn độ riêng, điều này phụ thuộc vào các hằng số phân ly từng nấc của acid. Acid đa chức có thể được coi như là hỗn hợp nhiều acid đơn chức và vì vậy , điều kiện để có thể chuẩn độ riêng từng nấc là các hằng số phân ly của từng nấc hơn kém nhau 10^4 lần với sai số ±1%.

Xét trường hợp cụ thể: Ví dụ định phân 100,0 ml H_3PO_4 0,100M bằng dung dịch NaOH 0,100M. Trong dung dịch:

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $\quad K_1 = 7{,}11.10^{-3}$ ($pK_1 = 2{,}15$)

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $\quad K_2 = 6{,}32.10^{-8}$ ($pK_1 = 7{,}20$)

$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ $\quad K_3 = 4{,}5.10^{-13}$ ($pK_1 = 12{,}35$)

Ta thấy ΔpK > 4 nên có thể định lượng riêng biệt từng chức acid với sai số ±1%.

Tính pH của dung dịch trong quá trình định phân

(1) Trước định phân: T rước khi thêm NaOH vào, dung dịch là đa acid. Vì $K_1 >> K_2 >> K_3$ và $K_1.C >> W$ nên pH_0 được tính dựa vào nấc phân ly thứnh ất của H_3PO_4.

Có thểtích g ần đúng theo công thức của acid yếu.

$$\mathrm{pH_0} = \frac{1}{2}(\mathrm{p}K_1 - \lg \mathrm{C_a}) = \frac{1}{2}(2{,}1 - \lg \mathrm{C_a}) = 1{,}6$$

(2) Vùng trước điểm tương đương 1 (Vùng đệm thứ nhất): Khi định lượng chưa đến điểm tương đương 1, tại thời điểm này dung dịch chứa cặp acid – base liên hợp (H_3PO_4/ $H_2PO_4^-$). Sử dụng công thức tổng quát (4.13) để biện luận tính h.

Giả sử khi cho 10,0 ml dung dịch NaOH vào, ta có nồng độ H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ lần lượt là:

$$C_{H_3PO_4} \cong [H_3PO_4] = \frac{(100,0-10,0)0,100}{110,0}$$

$$C_{NaH_2PO_4^-} \cong [H_2PO_4^-] = \frac{10,0\times0,100}{110,0}$$

Giả sử h << Ca, Cb, ta có:

$pH = 2,1 - log\frac{(100,0-10,0)0,100}{110,0}\times\frac{110,0}{(10,0\times0,100)0,100} = 1,15 < pH_0$ ở thời điểm trước khi định phân, như thế là vô lý. V ậy h được tính dựa vào công thức (4.13a).

$$h = K_{a1}\frac{C_a-h}{C_b+h}$$

(3) Tại điểm tương đương 1: Định phân đạt tới điểm tương đương thứ nhất khi đã tiêu thụ hết một mol NaOH, ứng với sự tạo thành muối acid NaH_2PO_4. Sử dụng (4.15a) để biện luận tính h. Vì $K_{a2}C_m >> K_w$, nên h được tính theo công thức:

$$h = \sqrt{\frac{K_1K_2C_m}{K_1+C_m}}$$

(4) Vùng trước điểm tương đương 2 (Vùng đệm thứ hai): Tại thời điểm này dung dịch chứa cặp acid – base liên hợp $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$.

Giả sử khi cho 190,0 ml dung dịch NaOH vào, ta có nồng độ $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} lần lượt là:

$$C_b = C_{Na_2HPO_4^-} \cong [HPO_4^{2-}] = \frac{(190,0-100,0)0,100}{290,0} = \frac{9}{290}\ (M)$$

$$C_a = C_{NaH_2PO_4^-} \cong [H_2PO_4^-] = \frac{(100,0-90,0)0,100}{290,0} = \frac{1}{290}\ (M)$$

Ta có: $h = 6,2\times10^{-8}\times\frac{1}{290}\times\frac{290}{9}$ suy ra pH = 8,2

(5) Tại điểm tương đương 2: Đạt tới điểm tương đương thứhai khi đã tiêu thụh ết 200 ml NaOH, ứng với sựt ạo thành muối acid Na_2HPO_4 (0,0333 M). Lập luận tương tự, ta có $h = \sqrt{K_2K_3}$

(6) Vùng trước điểm tương đương 3 (Vùng đệm thứ ba): Tại thời điểm này, dung dịch chứa cặp acid – base liên hợp HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}.

Giả sử khi cho 201,0 ml dung dịch NaOH vào, ta có nồng độ HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} lần lượt là:

$$C_b = C_{Na_3PO_4} \cong [PO_4^-] = \frac{(201,0-200,0)0,100}{301,0} = \frac{1}{3010}\ (M)$$

$$C_a = C_{NaH_2PO_4^-} \cong [H_2PO_4^-] = \frac{(100,0-1,0)0,100}{301,0} = \frac{99}{3010}\ (M)$$

Ta có: $h = 4,5 \times 10^{-13} \times \frac{99,0 \times 0,1}{301,0} \times \frac{301,0}{0,1}$ suy ra pH = 10,35

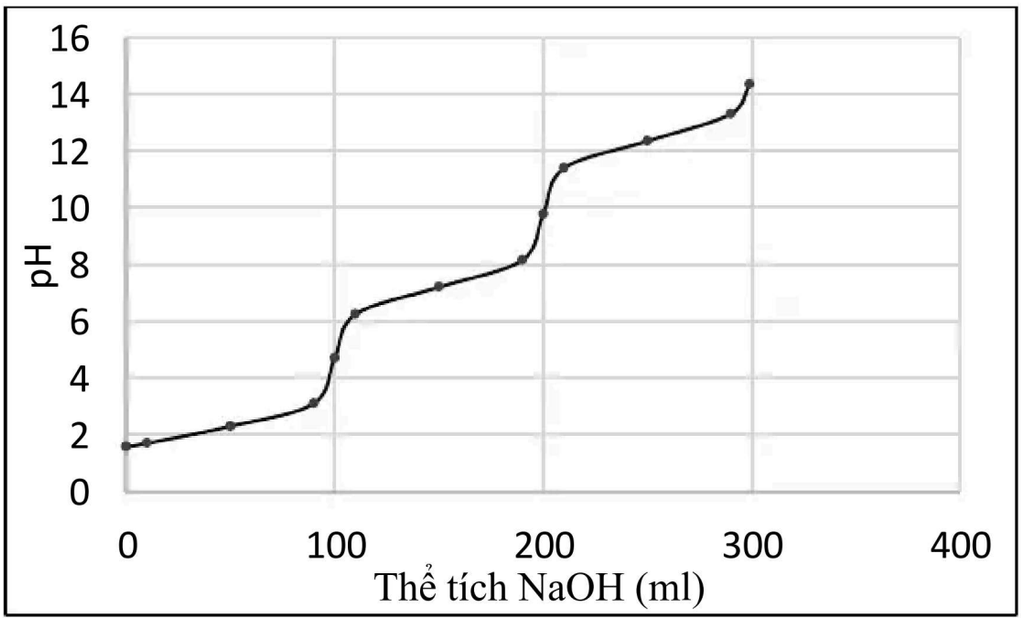
(7) Tại điểm tương đương 3: Ta đạt tới điểm tương đương thứ ba khi đã tiêu thụ hết 300,0ml NaOH, ứng với sự tạo thành muối trung tính Na_3PO_4. Sử dụng công thức (4.16b) để tính pH c ủa một base yếu.

$$h = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_b}}$$

Sự thay đổi pH khi định lượng H_3PO_4 0,100 M ở các thời điểm định phân được tóm tắt ở Bảng 7.5 và đường biểu diễn định phân ở Hình 7.6.

Bảng 7.5: Định phân dung dịch H_3PO_4 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M

Định phân acid nấc 1		**Định phân acid nấc 2**		**Định phân acid nấc 3**	
% NaOH thêm vào	**pH**	**% NaOH thêm vào**	**pH**	**% NaOH thêm vào**	**pH**
0	1,6	1	5,2	1	10,4
10	1,8	50	7,2	50	11,9
90	3,2	90	8,2	90	12,1
99	4,1	99	9,2	99	12,2
100	4,7	100	9,8	100	12,4



Hình 7.6: Đường biểu diễn định phân H_3PO_4 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M

Như vậy, đa acid phân ly cho n nấc và khi định phân cho n điểm tương đương. Trong đó n – 1 điểm tương đương của các dung dịch lưỡng tính, điểm tương đương cuối cùng là của dung dịch đa base, có K_a quá bé ($K_a < 10^{-8}$) nên sẽ không có bước nhảy.

Nhận xét và chọn chỉ thị:

- Bước nhảy định phân nấc thứ nhất (acid 1) với sai số ±1%, pH từ 4,2 – 5,2 có thể dùng chỉ thị metyl da cam hay bromocresol lục làm chỉ thị.

- Bước nhảy của acid 2 với sai số ±1%, pH từ 9,3 – 9,4 ta dùng chỉ thị phenolphthalein.

- Acid nấc thứ 3 quá yếu, không có bước nhảy, trong thực tế không thể dùng chỉ thị để xác định điểm tương đương 3.

Trong thực tế có thể định phân H_3PO_4 đến nấc thứ 3 bằng cách gián tiếp như sau: Cho $CaCl_2$ tác dụng với H_3PO_4, một lượng tương đương HCl được giải phóng ra và người ta định phân lượng HCl đó bằng NaOH.

$$H_3PO_4 + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6H^+$$

$$6H^+ + 6OH^- \rightleftharpoons 6H_2O$$

7.5.8. Định lượng một đa base

Các base đa chức trong đa số các trường hợp hầu hết là muối trung hòa được tạo ra từ các cation của base mạnh với anion gốc acid đa chức như Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$,…

Việc chuẩn độ các base đa chức bằng acid mạnh đơn chức diễn ra ngược lại với quá trình chuẩn độ acid bằng kiềm. Vì vậy khả năng chuẩn độ riêng từng nấc cũng phụ thuộc vào tỷ số các hằng số K_b (với $K_b = W.K_a^{-1}$) và như vậy thực chất cũng là tỷ số giữa các hằng số phân ly kế tiếp của acid liên hợp. Tương tự ta cũng có điều kiện để chuẩn riêng từng nấc đối với đa base là $\Delta pK \geq 4$.

Xét trường hợp chuẩn độ 50 ml dung dịch Na_2CO_3 bằng dung dịch HCl có cùng nồng độ 0,100M. Như vậy trong dung dịch ion CO_3^{2-} đóng vai trò là một base đa chức, là gốc acid yếu H_2CO_3.

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1,00.10^{-14}}{4,69.10^{-11}} = 2,13.10^{-4}$$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1,00.10^{-14}}{4,45.10^{-7}} = 2,25.10^{-8}$$

So sánh ta có $\frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{2,13.10^{-4}}{2,25.10^{-8}} \approx 10^4$

Như vậy có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng base với sai số ±1%.

Phương trình định lượng:

$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$

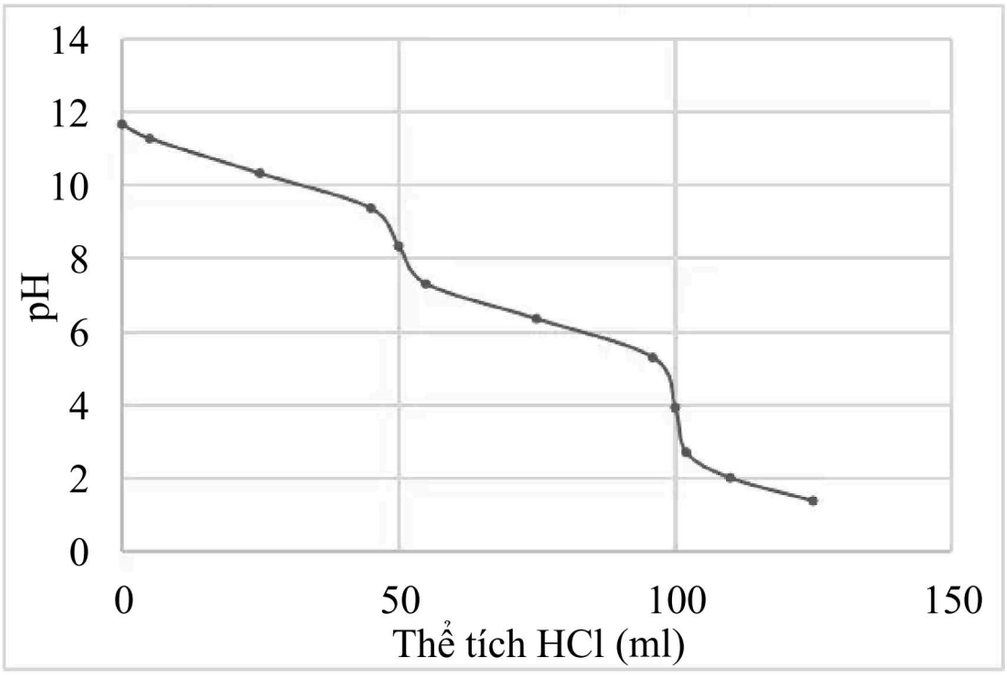
$HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 + H_2O$

Quá trình chuẩn độ được tính theo các thời điểm pH khác nhau, có thể tóm tắt ở Bảng 7.6 và đường biểu diễn định lượng ở Hình 7.7.

Bảng 7.6: Định lượng Na_2CO_3 0,100 N bằng HCl 0,100N.

% HCl thêm vào	Công thức tính h	pH	Thành phần dung dịch	Ghi chú
0	$h = \sqrt{\frac{K_{a2}K_w}{C_b}}$	11,7	CO_3^{2-}	
10	$h = K_{a2}\frac{C_a - h + oh}{C_b + h - oh}$	11,3	HCO_3^-/CO_3^{2-}	
50		10,3		
90		9,4		
99		8,3		

100	$h = \sqrt{\frac{K_1K_2C_m + K_1K_w}{K_1 + C_m}}$	8,3	HCO_3^-	Điểm tương đương 1
10	$h = K_{a1}\frac{C_a - h + o\,h}{C_b + h - o\,h}$	7,3	H_2CO_3/HCO_3^-	
50		6,4		
90		5,4		
99		4,4		
100	$h = \sqrt{K_aC_a}$	3,9	H_2CO_3	Điểm tương đương 2
101		3,5	H_2CO_3,HCl	



Hình 7.7: Đường biểu diễn định phân 50,0 ml Na_2CO_3 0,100N bằng HCl 0,100N

Nhận xét:

Điểm tương đương thứ nhất (pH = 8,3) nằm trong khoảng đổi màu của phenolphthalein, nhưng bước nhảy ở đây không rõ nên định lượng không được chính xác, có thể mắc sai số ± 10%, để khắc phục ta nên dùng một bình mẫu (chứa $NaHCO_3$ có thể thêm chỉ thị phenolphthalein) để so sánh.

Ở điểm tương tương đương thứ hai có bước nhảy từ 4,4 → 3,5 với sai số ± 1% có thể dùng chỉ thị metyl da cam.

7.5.9. Chuẩn độ hỗn hợp các đơn acid và đơn base

7.5.9.1. Chuẩn độ hỗn hợp acid mạnh và acid yếu đơn chức

Trường hợp này, phép chuẩn độ riêng từng acid hay chung cho cả 2 acid phụ thuộc vào mức độ mạnh, yếu của acid đơn chất.

- Khi hằng số phân ly của acid yếu đủ lớn, thì mới đầu khi cho dung dịch kiềm vào, chủ yếu acid mạnh bị trung hòa trước bởi sự có mặt của lượng lớn ion H^+ do acid mạnh phân ly làm hạn chế quá trình phân ly của acid yếu, nhưng do K của acid yếu đủ lớn nên khi H^+ của acid mạnh chưa bị trung hòa hết thì H^+ của acid yếu đã bị trung hòa. Như vậy không thể tiến hành chuẩn độ riêng từng acid trong hỗn hợp các acid mạnh (hoặc base mạnh) với acid yếu (hoặc base yếu) đơn chức. Phép chuẩn độ này là chuẩn độ tổng số acid trong hỗn hợp. pH tại điểm tương đương được tính dựa vào cân bằng thuỷ phân của gốc acid của acid yếu.

- Trong trường hợp khi K của acid yếu không lớn nhưng phải thỏa mãn điều kiện $C.K > 10^{-8}$ thì có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng acid, tức là trên đường cong sẽ xuất hiện hai bước nhảy chuẩn độ. Tại điểm tương đương thứ nhất pH_{eq1} được tính dựa vào cân bằng phân ly của acid mạnh.

- Điểm tương đương thứ hai được tính dựa vào cân bằng thuỷ phân gốc acid của acid yếu.

Việc xây dựng đường cong chuẩn độ trong trường hợp này là khá rắc rối, bởi vì trong dung dịch tại các điểm tương đương đồng thời có mặt của nhiều quá trình. Việc tổ hợp sẽ đưa đến nhiều phương trình bậc cao.

7.5.9.2. Hỗn hợp hai acid yếu đơn chức

Xét trường hợp chuẩn độ hỗn hợp gồm HA có nồng độ C_{0A} và HB có nồng độ C_{0B} c huẩn độ bằng dung dịch NaOH có nồng độ C_M.

Với hỗn hợp này, tuỳ thuộc vào hằng số phân ly K_a của 2 acid mà phép chuẩn độ có thể tiến hành riêng từng acid hoặc phải chuẩn độ chung.

Điều kiện để có chuẩn độ riêng từng acid là K_{HA}/K_{HB} hơn kém nhau 10^4 lần. Chỉ khi thỏa mãn điều kiện này thì trên đường cong chuẩn độ mới xuất hiện hai bước nhảy để chọn chỉ thị.

Tuy nhiên, như đã nêu, dù phép chuẩn độ tiến hành chung hay riêng từng acid thì việc xây dựng đường cong chuẩn độ cũng là rất phức tạp.

7.6. ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID BASE

Nói chung, phép chuẩn độ acid base rất cần thiết cho bất kỳ một phương pháp phân tích nào trong hóa học, bởi vì khi tiến hành một

nghiên cứu nào theo lĩnh vực hóa học nói riêng và các lĩnh vực có liên quan đến hóa học nói chung, ta đều nhất thiết phải xác định nồng độ các dung dịch acid, base.

7.6.1. Điều chế dung dịch tiêu chuẩn các acid base

- Tất cả các acid, base mạnh không bao giờ có thể pha chế nồng độ chính xác đi từ lượng cân hay đi từ thể tích của dung dịch đậm đặc, bởi vì bản thân các acid, base mạnh đều bị ảnh hưởng của nhiều yếu tố như dễ bị hay hơi, dễ hút ẩm hay chảy rửa,… dẫn đến hàm lượng và nồng độ ban đầu thay đổi trong quá trình bảo quản. Vì thế, chỉ có thể dựa vào phép chuẩn độ acid base để xác định lại chính xác nồng độ của các chất đó. Nguyên tắc của một phép chuẩn độ là:

- Nếu acid và base ban đầu là chất lỏng thì phải đo khối lượng riêng, từ đó dựa vào bảng tra cứu để xác định nồng độ. Tiếp đó là tính toán để có thể lấy thể tích cần thiết dung dịch ban đầu và đem pha loãng để được một thể tích cần thiết với nồng độ gần đúng. Cuối cùng tiến hành một phép chuẩn độ acid base để có nồng độ chính xác, đương nhiên phải dựa vào một chất chuẩn acid hay base.

Ví dụ 7.2

Cần phải lấy bao nhiêu ml dung dịch acid phosphoric đậm đặc (tỷ trọng bằng 1,69 g/cm^3, chứa 85,5% H_3PO_4) để chuẩn bị 2,00 lít dung dịch có nồng độ khoảng 0,100 M.

Giải

Trước tiên phải tính xem cần bao nhiêu gam H_3PO_4 khan để điều chế 2,00 lít dung dịch $H_3PO_4$0,100 M.

Trong 1 lít dung dịch $H_3PO_4$0,1 M chứa 0,1 mol, vậy để điều chế 2 lít phải cần: 0,100 ×97,99 ×2,00 ≈19,598 g.

Tiếp theo cần phải tính lượng H_2SO_4 96% cần phải lấy để được 19,598 g H_3PO_4 khan.

Trong 100 g dung dịch $H_3PO_4$85,5 % có chứa 85,5 g H_3PO_4

Trong x (g) dung dịch $H_3PO_4$85,5% c ó chứa 19,598 g H_3PO_4

Hay x = $\frac{19,598 \times 100}{85,5} = 22,922$ g

Vì trọng lượng của H_3PO_4 85,5% là 1,69 g/cm^3 nên thể tích H_3PO_4 85,5% cần phải lấy là: V = $\frac{22,922}{1,69} = 13,6$ ml

Vậy, để điều chế 2 lít dung dịch acid phosphoric 0,1 M cần phải lấy 13,6

ml dung dịch H_3PO_4 85,5% (có tỷ trọng bằng 1,69 g/cm^3) pha loãng bằng nước đến thể tích 2 lít.

Sau đó xác định nồng độ chính xác của H_3PO_4 0,1 M bằng một dung dịch base chuẩn.

- Nếu acid hoặc base là những chất rắn (không tinh khiết) thì có thể tính toán lượng cân cần thiết để hòa tan vào nước được một dung dịch có nồng độ gần đúng rồi tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn base hay acid khác.

7.6.2. Xác định một số nguyên tố

Vài nguyên tố như C, N, S, Cl, Br, F,… được định lượng bằng phương pháp trung hòa. Tùy trường hợp, những nguyên tố này được chuyển thành acid hay base vô cơ để được chuẩn độ.

5.7.2.1. Nitrogen

Nitrogen thường có trong acid amin, protein, thuốc nhuộm,… Phương pháp chung để xác định nitrogen hữu cơ là phương pháp Kjeldahl.

Nguyên tắc: Mẫu thử được phân hủy bằng H_2SO_4 đậm đặc, nóng. Nitơ phân hủy thành ion amonium. Dung dịch chứa ion này được làm nguội, pha loãng, đem chưng cất trong dung dịch NaOH dư. Amoniac giải phóng ra được hấp thụ vào dung dịch chứa acid dư, xác định lượng acid dư bằng phương pháp chuẩn độ acid - base.

Ví dụ 7.3

0,7121 g bột mì được xác định bằng phương pháp Kjeldahl. Lượng NH_3 tạo thành được phản ứng hoàn với 25,00 ml HCl 0,04977M. Lượng HCl dư trong dung dịch được chuẩn độ với NaOH 0,04012M thì hết 3,97 ml. Tính % protein trong bột mì. Biết % protein = %N ×5,7

Giải

Số mmol HCl ban đầu = 25,00 ×0,04977 = 1,2443

Số mmol HCl dư = Số mmol NaOH = 3,97 ×0,04012 = 0,1493

Số mmol N trong mẫu = 1,2443 - 0,1493 = 1,0850

$$\%\,N = \frac{1,0850}{0,7121} \times 100\% = 2,1341\%$$

% protein = 2,1341% ×5,7 = 12,16%.

5.7.2.2. Định lượng Sulfur

Sulfur trong những chất sinh học được xác định bằng cách đốt cháy trong khí O_2.

$S \rightarrow SO_2$ (hoặc SO_3) thu thập và chưng cất.

SO_2 (khí) + $H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$

Chuẩn độ H_2SO_4 bằng base chuẩn.

7.6.3. Định lượng các hợp chất vô cơ

(1) Định lượng muối ammoniac: Dùng base đẩy amoniac ra rồi chưng cất bằng dụng cụ Kjeldahl.

(2) Định lượng nitrat và nitrit: Dùng hợp kim Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) hoặc hợp kim Arnd (60% Cu, 40% Mg) để khử những ion này thành ion amonium rồi chưng cất hoàn toàn để lấy amoniac và định lượng.

(3) Định lượng hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3

Như được trình bày ở mục (5.5.6), Na_2CO_3 có hai điểm tương đương trên đường cong chuẩn độ và muối này được chuẩn độ khác nhau với phenolphthalein và metyl da cam. Trong trường hợp này, đối với Na_2CO_3 do $K_{b1} = WKa_2^{-1} = 10^{-14}.\ 10^{10,33} = 10^{-3,67}$ cũng đủ lớn nên không thể chuẩn độ riêng NaOH. Tức là phép chuẩn độ tiến hành trước hết là chuẩn độ base mạnh đơn chức với nấc thứ nhất của base đa chức. Phép chuẩn độ tiếp theo là chuẩn độ đến nấc thứ hai của base đa chức.

- Điểm tương đương thứ nhất phép chuẩn độ gồm:

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ (i)

$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$ (ii)

- Tại điểm tương đương hai, phản ứng chuẩn độ sau:

$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$ (iii)

Khi dùng chỉ thị phenolphthalein (pH chuyển màu từ 8,3 – 10,0), tại thời điểm dung dịch chuẩn độ chuyển từ màu đỏ sang không màu là lúc toàn bộ NaOH (phản ứng i) và nấc thứ nhất của Na_2CO_3 (phản ứng ii) đã được định lượng. Sau đó thêm vào metyl da cam (pH chuyển màu từ 3,1 – 4,4) và tiếp tục chuẩn độ đến khi dung dịch chuyển màu thì sẽ định lượng hết nấc hai của Na_2CO_3 (phản ứng iii).

Có thể biểu diễn sơ đồ phép chuẩn độ dưới đây.

7.6.4. Định lượng các nhóm chức hữu cơ

Có thể chuẩn độ trực tiếp hoặc gián tiếp

❖ **Định lượng nhóm acid sulfonic và carboxylic:** Acid sulfonic là acid mạnh, dễ hòa tan vào nước và chuẩn độ trực tiếp bằng base.

Có nhiều acid carboxylic ít tan trong nước nên không định lượng trực tiếp được. Trong trường hợp này, acid được hòa trong C_2H_5OH và chuẩn độ bằng nước kiềm hoặc acid này được hòa trong một lượng base thừa chuẩn rồi định lượng kiềm thừa bằng dung dịch acid đã biết nồng độ.

❖ **Định lượng nhóm amin**

Amin mạch thẳng thường có hằng số phân ly khoảng 10^{-5}. Do đó được chuẩn độ trực tiếp bằng acid mạnh.

Amin thơm (anilin và dẫn xuất) và amin vòng thơm thường rất yếu, trong môi trường nước ($K_b \approx 10^{-10}$) có thể chuẩn độ bằng phương pháp chuẩn độ ngược hoặc định lượng trong môi trường khan.

Có nhiều amin quá yếu trong môi trường nước phải được chuẩn độ trong môi trường như acid acetic để tăng tính kiềm.

❖ **Định lượng nhóm ester**: Ester thường được xác định bằng cách xà phòng hóa với một lượng base dư chính xác đã biết độ chuẩn.

$R_1COOR_2 + OH^- \rightarrow R_1COO^- + R_2OH$

Lượng base thừa được chuẩn độ bằng dung dịch acid chuẩn. Tốc độ xà phòng hóa tùy thuộc vào mỗi loại ester. Có ester cần vài giờ đun nóng để hoàn tất quá trình. Một ít ester tốc độ nhanh cho phép chuẩn độ trực tiếp bằng base. Thông thường, tiến hành bằng cách đun ester và KOH 0,5M hồi lưu trong 1-2 giờ. Sau khi làm lạnh, lượng base thừa được chuẩn độ bằng acid. Đơn vị đo lường thường dùng là "chỉ số ester" hay "chỉ số xà phòng hóa" là số miligam KOH cần thiết để trung hòa acid tự do và xà phòng hóa các ester có trong 1 gam chất khảo sát.

❖ **Định lượng nhóm hydroxyl**

Nhóm OH trong những hợp chất hữu cơ có thể xác định bằng cách ester hóa với các anhydride carboxylic hay chloride khác nhau. Hai thuốc thử thường dùng là: anhydride acetic và anhydride phlatic.

Với anhydrid acetic thì phản ứng sẽ là:

$(CH_3CO)_2O + ROH \rightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$

Sự acetyl hóa thường được thực hiện bằng cách trộn cẩn thận mẫu thử với một thể tích đã biết anhydride acetic đã biết trong pyridine. Sau khi đun nóng, thêm nước vào để thủy phân những anhydride không phản ứng:

$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH$

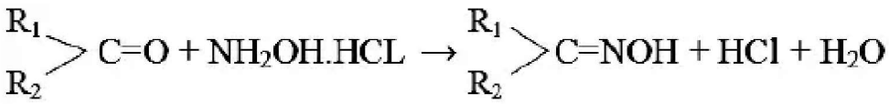
Sau đó chuẩn độ acid acetic bằng dung dịch KOH hay NaOH. Song song thực hiện mẫu trắng.

Nếu có amin thì chuyển sang amid bằng anhydride acetic.

Trong các dược điển có trình bày "***chỉ số acetyl hay chỉ số acetyl hóa***" là số miligam acid acetic cần để ester hóa những sản phẩm có nhóm chức hydroxyl OH trong một gam chất khảo sát.

❖ **Định lượng nhóm carbonyl**

Nhiều aldehyde và ketone có thể được xác định bằng dung dịch hydroxylamine hydrocroric. Phản ứng này tạo oxim.



R_2 có thể là nguyên tử H. Sau phản ứng, HCl phóng thích được chuẩn độ bằng base. Ở đây các điều kiện phản ứng cũng thay đổi tùy chất. Ví dụ, đối với aldehyde chỉ cần 30 phút là đủ. Nhiều ketone khác phải đun hồi lưu với thuốc thử trong 1 giờ.

Chỉ số hydroxylamine: là số miligam KOH cần để trung hòa các acid sinh ra do phản ứng của một lượng thừa hydrochloride hydroxylamine với 1 gam chất khảo sát.

❖ **Định lượng muối**

Lượng muối toàn phần trong một dung dịch có thể được xác định chính xác bằng dung dịch chuẩn acid hoặc base. Khi cho qua cột trao đổi nhựa ion, muối này chuyển thành một đương lượng acid hay base và có thể định lượng bằng phương pháp trung hòa.

Acid chuẩn hay base chuẩn cũng được điều chế bằng nhựa trao đổi ion. Người ta dùng một lượng dung dịch chứa một lượng muối tinh khiết đã biết như NaCl được rửa qua cột nhựa và pha loãng đến một thể tích biết được. Muối này phóng thích một lượng tương đương acid hay base từ nhựa trao đổi, sau đó định phân lượng acid hay base bằng phương pháp trung hòa.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

7.1. Tính pH của dung dịch tại 25 ^{0}C:

a. NaH_2AsO_4 0,0300 M và Na_2HAsO_4 0,0500 M

b. $H_2NC_2H_4NH_3^+Cl^-$ 0,0400 M

c. Thêm 200,0 ml dung dịch HCl 0,05M vào 50,00 ml dung dịch $NH_2C_2H_4NH_2$ 0,0500 M

d. Thêm 40,00 ml dung dịch NaOH 0,0150 M vào 10,00 ml HNO_3 0,0500 M.

7.2. Tính pH của dung dịch trong các trường hợp sau:

a. Trimethylamin $N(CH_3)_3$ 0,0100 M

b. 100,0 ml dung dịch gồm acid lactic ($CH_3CH(OH)COOH$) 0,020 M và natri lactate 0,0100 M

c. Thêm 15,00 ml dung dịch HCl 0,0500M vào 35,00 ml dung dịch methylamin (CH_3NH_2) 0,0400 M

d. Thêm 20,00 ml dung dịch KOH 0,150M vào 30,00 ml HNO_3 0,0800 M.

7.3. Chuẩn độ dung dịch HCl 0,1 M bằng dung dịch NaOH cùng nồng độ. Tính sai số chuẩn độ nếu kết thúc chuẩn độ đổi màu từ màu hồng sang vàng của chỉ thị methyl đỏ (pT = 6).

7.4. Chuẩn độ 50,00 ml HCOOH 0,05000 M bằng KOH 0,1000 M, có thể dùng chỉ thị gì để nhận ra điểm cuối của phép chuẩn độ khi sai số của phép định phân nằm trong khoảng ± 0,05 ml.

7.5. Định phân 40 ml dung dịch acid HCOOH 0,02 M bằng dung dịch NaOH 0,016 M.

a. Biện luận tính pH của dung dịch tại thời điểm khi chưa định phân, khi cho 10 ml; 49,95 ml; 50 ml, 50,05 và 60 ml dung dịch NaOH.

b. Tính sai số chỉ thị của phép định phân khi dùng chỉ thị phenol đỏ.

7.6. Chuẩn độ 50 ml hỗn hợp NaOH 1.10^{-3} M và $Ca(OH)_2$ 2.10^{-3} M bằng dung dịch HCl 5.10^{-3} M. Tính pH của dung dịch sau khi đã thêm 49,95 ml HCl và 50,03 ml HCl.

7.7. Xét trường hợp chuẩn độ 100,0 ml NaOH 0,100 M với HBr 1,00 M. Tìm pH tại các điểm khi thêm acid và vẽ đồ thị của pH với V_a: 0,00; 1,00; 5,00; 900; 9,90; 10,00; 10,10 và 12,00 ml.

7.8. Một acid yếu HA (pK_a= 5,00) được chuẩn độ bằng KOH 1,00 M. Dung dịch acid đã cho có thể tích 100,0 ml và nồng độ mol 0,100 M. Tìm pH ở các thể tích sau đây khi thêm vào và vẽ đồ thị của pH so với V_b: 0,00; 1,00; 5,00; 9,00; 9,90; 10,00; 10,10 và 12,00 ml.

7.9. Chuẩn độ 100,0 ml dung dịch acid H_2A (pK_1 = 4,00; pK_2 = 8,00) bằng dung dịch NaOH 1,00 M. Xác định pH của dung dịch khi thêm thể tích NaOH (V_b) lần lượt là: 0,00; 1,00; 5,00; 9,00; 10,00; 11,00; 15,00; 19,00; 20,00 và 22,00 ml. Từ đó, hãy vẽ đường định phân cho trường hợp này.

7.10. Tính pH của các dung dịch:

a. Dung dịch A được điều chế bằng cách hòa tan 0,780 g acid salicylic $C_6H_4(OH)(COOH)$ (138,12 g/mol, K_a=1,06.10^{-3}, 25^{0}C) trong 50,00 ml dung dịch NaOH 0,1130 M và pha loãng thành 500,0 ml.

b. Dung dịch B chứa $HOC_2H_4NH_2$ 0,640 M và $HOC_2H_4NH_3Cl$ 0,750 M biết $HOC_2H_4NH_3^+$ có K_a = 3,18.10^{-10} tại 25^{0}C.

c. 100,00 ml dung dịch C chứa $H_2C_2O_4$ 0,0240 M và $Na_2C_2O_4$ 0,0240 M biết K_{a1} = 5,60.10^{-2}, K_{a2} = 5,42.10^{-5} ở25 ^{0}C.

7.11. Độ kiềm của nước tự nhiên thường được kiểm soát dựa trên lượng OH^-, CO_3^{2-} và HCO_3^-. Trong đó chúng có thể tồn tại riêng lẻ hoặc hỗn hợp. Thí nghiệm 1, chuẩn độ 100,00 ml mẫu nước máy tới thời điểm đổi màu chỉ thị phenolphthalein cần dùng 28,420 ml dung dịch HCl 0,02715 N. Thí nghiệm 2, chuẩn độ 100,00 ml mẫu nước máy tới thời điểm đổi màu chỉ thị methyl da cam đổi màu cần dùng 48,020 ml dung dịch HCl 0,02712 N. Viết các phản ứng xảy ra trong quá trình chuẩn độ, xác định thành phần của nước và nồng độ C_M, C_N và ppm của các thành phần trong nước máy (cho biết H_2CO_3 có pK_{a1} = 6,35; pK_{a2} = 10,33).

7.12. Hòa tan một mẫu phân tích chỉ chứa $NaHCO_3$ và Na_2CO_3 bằng nước và định mức tới 250,0 ml (dung dịch A). Nhằm xác định thành phần của hỗn hợp trên, hai thí nghiệm được tiến hành như sau:

Thí nghiệm 1: Đun sôi 25,00 ml dung dịch A với 50,00 ml HCl 0,01255 M. Sau khi làm lạnh, lượng acid dư được chuẩn độ bằng NaOH 0,01063 M với chỉ thị phenolphthalein. Lượng NaOH tiêu tốn khi dung dịch đổi màu là 2,34 ml.

Thí nghiệm 2: Lần lượt thêm 25,00 ml dung dịch NaOH 0,01063 M và dung dịch $BaCl_2$ dư vào 25,00 ml dung dịch A. Sau khi kết tủa

hết toàn bộ CO_3^{2-}, lượng kiềm dư được chuẩn độ bằng acid HCl 0,01255 M với thể tích tiêu tốn là 7,63 ml.

a. Viết phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm 1, 2.

b. Tính hàm lượng (%) của các chất trong mẫu phân tích.

c. Đề xuất một quy trình phân tích thể tích khác dùng để xác định hàm lượng của mẫu phân tích chứa $NaHCO_3$ và Na_2CO_3, giả sử thể tích dung dịch là V (ml) (sinh viên chỉ cần vẽ sơ đồ, chỉ rõ chỉ thị sử dụng và sản phẩm tạo thành khi chỉ thị đổi màu).

7.13. Quy trình xác định hàm lượng CO_2 trong mẫu nước giải khát được tiến hành như sau:

Ngâm chai nước giải khát (dung tích chai 500 ml) trong nước đá khoảng 2 giờ, mở nắp chai và cho vào 5 ml dung dịch NaOH 50%. Đậy nắp chai lắc đều.

Mở nắp chai và hút nhanh 25,0 ml mẫu nước giải khát đã kiềm hóa ở trên cho vào bình tam giác 250 ml, sau đó thêm vào 40,0 ml nước.

Cho 3 giọt phenolphthalein vào bình tam giác, tiến hành định phân bằng dung dịch H_2SO_4 0,0176 M cho đến dung dịch chuyển thành không màu (pH = 8,3).

Thêm tiếp 3 giọt methyl da cam, tiếp tục chuẩn bằng dung dịch H_2SO_4 0,0176 M (điều chỉnh thể tích trong burette về vạch 0) đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng da cam (pH = 4) thì hết 22,2 ml.

a. Nêu vai trò của các dung dịch NaOH 50% và H_2SO_4 0,0176 M đã sử dụng trong quy trình.

b. Tính hàm lượng CO_2 ($mgCO_2$/100 ml) trong mẫu nước giải khát.

7.14. Tính pH dung dịch chuẩn độ của phép định phân 60,00 ml dung dịch acid maleic HOOC –CH = CH - COOH (H_2M) 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,120 M tại các thời điểm khi thêm:

a. 0,00 ml dung dịch NaOH

b. 49,50 ml NaOH

c. 50,00 ml NaOH

d. 55,00 ml NaOH

e. 99,50 ml NaOH

f. 100,00 ml NaOH

Biết $K_{a1} = 1{,}3.10^{-2}$; $K_{a2} = 5{,}9.10^{-7}$

7.15. Định phân 50 ml dung dịch HCOOH 0,20 M bằng dung dịch NaOH 0,15M.

a. Tính pH của dung dịch phân tích tại các thời điểm khi chưa định phân; khi đã cho 10%; 50%;99%; 99,9%; 100%; 100,1%; 101% lượng thuốc thử cần thiết.

b. Vẽ đường định phân; chọn chỉ thị (cho phép sai số mắc phải ± 0,1%).

c. Tính sai số chỉ thị của phép định phân trên nếu chọn metyl da cam làm chỉ thị (pT = 5).

7.16. 50,00 ml dung dịch NaCN 0,050 M được chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1000 M.

Tính pH của dung dịch sau khi thêm: (a) 0,00; (b) 10,00; (c) 25,00; và (d) 26,00 ml dung dịch HCl. Biết acid HCN có $K_a = 6{,}2.0^{-10}$.

7.17. Hòa tan 0,2981 g thuốc kháng sinh dạng bột có chứa sulfanilamide ($C_6H_8N_2O_2S$; 172,21 g/mol) trong HCl và được làm loãng bằng nước cất thành 100,0 ml. Lấy 20,00 ml dung dịch trên cho vào bình tam giác có chứa 25,00 ml dung dịch $KBrO_3$ 0,01767 M, tiếp tục cho vào bình tam giác khoảng 10 g KBr. Sau khoảng 10 phút, cho lượng dư KI vào, Iod tạo ra được chuẩn độ với sodium thiosulfate 0,1215 M thì hết 12,92 ml. Các phản ứng xảy ra là:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

$$C_6H_8N_2O_2S + 2Br_2 \rightarrow C_6H_6Br_2N_2O_2S + 2HBr$$

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + 2S_4O_6^{2-}$$

a. Hãy cho biết kỹ thuật chuẩn độ được sử dụng trong quy trình phân tích trên.

b. Tính hàm lượng (%) $C_6H_8N_2O_2S$ trong mẫu thuốc (kết quả thể hiện đúng chữ số có nghĩa).

7.18. Để xác định hàm lượng đạm toàn phần trong mẫu nước nắm người ta tiến hành như sau:

Dùng pipette hút chính xác 15,00 ml nước mắm cho vào bình định mức 250 ml , định mức tới vạch. Cho vào bình Kjeldahl lần lượt 10,00 ml mước mắm đã pha loãng ở trên, 5 gam hỗn hợp xúc tác và 10 ml H_2SO_4 đậm đặc.

Tiến hành vô cơ hóa mẫu để chuyển toàn bộ các dạng nitơ hữu cơ về dạng muối amoni $(NH_4)_2SO_4$.

Lắp bình Kjeldahl vào hệ thống chưng cất, thêm vào bình NaOH 40% và nước cất, tiến hành chưng cất, khí NH_3 thoát ra được hấp thụ hoàn toàn vào bình tam giác có chứa 25,00 ml dung dịch H_2SO_4 0,100 N và vài giọt chỉ thị Tashiro. Kết thúc quá trình chưng cất, dung dịch trong bình tam giác phải có màu tím. Cho biết khoảng chuyển màu của Tashiro là 5,2 (tím) – 5,6 (xanh). Tiến hành chuẩn độ dung dịch thu được bằng NaOH 0,110 N thì hết 12,20 ml.

a. Viết các phương trình phản ứng xảy ra trong quy trình.

b. Cho biết vai trò của H_2SO_4 đậm đặc, NaOH 40%, H_2SO_4 0,100 N, Tashiro, NaOH 0,110 N.

c. Nếu kết thúc quá trình chưng cất, dung dịch trong bình tam giác có màu xanh thì kết luận điều gì và cần phải khắc phục như thế nào?

d. Tính hàm lượng đạm toàn phần của mẫu theo lượng nitơ (g/l). (biểu diễn kết quả theo nguyên tắc chữ số có nghĩa).

7.19. Hàm lượng protein trong phomat được xác định dựa trên việc xác định hàm lượng N theo phương pháp Kjeldahl. Lấy 0,7284 g mẫu phomat, oxy hóa protein thành NH^+_4 bằng dung dịch acid H_2SO_4 đặc nóng. Dung dịch được kiềm hóa bằng dung dịch NaOH, chuyển hoàn toàn NH_4^+ thành NH_3. Lượng khí NH_3 tạo thành được đưa vào một bình chứa sẵn 50,00 ml dung dịch HCl 0,1033 N. Lượng acid HCl còn dư được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,1072 N với chỉ thị methyl đỏ, tiêu tốn 21,24 ml.

a. Viết các phản ứng xảy ra trong quy trình phân tích.

b. Cho biết phương pháp phân tích trên tiến hành theo kỹ thuật chuẩn độ nào?

c. Tại sao không chuẩn độ dung dịch NH_4^+ (pK= 9,25) bằng dung dịch base mạnh ngay từ đầu?

d. Tính phần trăm protein trong phomat biết rằng lượng protein trong phomat bằng hàm lượng N nhân với hệ số 6,38 (hay 6,38 g protein cho 1g nito).

7.20. Chuẩn độ một loạt 25,00 ml các dung dịch từ (a) tới (e) bằng dung dịch HCl 0,1202 M. Thành phần các dung dịch có thể chứa 1 hoặc 2 chất là: NaOH, Na_2CO_3 và $NaHCO_3$. Kết quả chuẩn độ thể hiện trong bảng sau:

Dung dịch	(1)	(2)
(a)	22,42	22,44
(b)	15,67	42,13
(c)	29,64	36,42
(d)	16,12	32,23
(e)	0,00	33,33

(1) tương ứng với thể tích acid mạnh khi chỉ thị phenolphthalein đổimàu

(2) tương ứng với thể tích acid mạnh khi chỉ thị bromocresol xanh đổi màu.

- Xác định thành phần của dung dịch từ (a) tới (e)
- Tính nồng độ dung dịch (mg/ml) của các dung dịch từ (a) tới (e)

Chương VIII
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ TẠO PHỨC (COMPLEXON)

MỤC TIÊU

- ***Nắm được các nội dung cơ bản của phức chất.***
- ***Nắm được các phương pháp chuẩn độ tạo phức.***
- ***Nắm được cấu tạo của các complexon.***
- ***Trình bày được nguyên tắc, cách chọn chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ bằng complexon.***
- ***Trình bày được các kỹ thuật chuẩn độ bằng complexon.***

8.1. ĐƯỜNG BIỂU DIỄN CHUẨN ĐỘ BẰNG EDTA

Để dựng đường biểu diễn chuẩn độ ion kim loại bằng EDTA, chúng ta tính nồng độ ion kim loại tự do trong dung dịch suốt quá trình định phân bằng EDTA. Phản ứng chuẩn độ là:

$M^{n+} + EDTA \rightleftharpoons MY^{(n-4)}$ $\qquad K'_f = \alpha_{Y^{4-}} K_f$

Đường cong định phân trong chuẩn độ tạo phức là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của pM (pM = -log[M^{n+}]) theo thể tích của EDTA thêm vào trong quá trình chuẩn độ. Giống như phép chuẩn acid - base, trong chuẩn độ EDTA cần phải chú ý tới 3 vùng:

- Vùng trước điểm tương đương (chuẩn > 0% và < 100%)
- Vùng tại điểm tương đương
- Vùng sau điểm tương đương

Trong thực tế, khi chuẩn một ion kim loại, ta lựa chọn pH thích hợp và pH có vai trò là một "giá trị che". Nếu K'_f lớn, chúng ta có thể xem như phản ứng hoàn toàn tại điểm tương đương trong chuẩn độ. Hóa học phân tích thường xem chuẩn độ là khả thi nếu phản ứng xảy ra đạt 99% ở điểm cuối. Để đạt được 99%, hằng số cân bằng biểu kiến thường từ 10^8 trở lên.

8.1.1. Trường hợp không ảnh hưởng quá trình tạo phức phụ

Xây dựng đường chuẩn độ 50,0 ml dung dịch Ca^{2+} 0,0400 M bằng dung dịch EDTA 0,0800 M trong dung dịch đệm pH = 10.

Ca^{2+} + EDTA $\rightleftharpoons CaY^{2-}$

(1) Tính hằng số bền điều kiện:

$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} K_f$ = 0,30 x $10^{10,65}$ = 1,34.10^{10}

(2) Tính pCa trước khi chuẩn độ:

- Khi chưa thêm dung dịch chuẩn độ EDTA: pCa = -lg[Ca^{2+}] = 1,40

(3) Tính pCa trước điểm tương đương: Trước điểm tương đương, nồng độ Ca^{2+} ([Ca^{2+}]) là nồng độ của Ca^{2+} không phản ứng với EDTA. Có thể bỏ qua sự phân ly của phức CaY^{2-}.

- Khi thêm 12,5 ml EDTA (tương ứng 50% lượng EDTA cần thiết):

$$[Ca^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0400 - 12,5 \times 0,0800}{50 + 12,5} = 0,016 \text{ M}$$

$\Rightarrow$pCa = 1,80

- Khi thêm 22,5 ml EDTA (tương ứng 90% lượng EDTA cần thiết):

$$[Ca^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0400 - 22,5 \times 0,0800}{50,0 + 22,5} = 2,76.10^{-3} \text{ M}$$

$\Rightarrow$pCa = 2,56

- Khi thêm 24,75 ml (tương ứng 99% lượng EDTA cần thiết):

$$[Ca^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0400 - 24,75 \times 0,0800}{50,0 + 24,75} = 2,68.10^{-4} \text{M}$$

$\Rightarrow$pCa = 3,57

(4) Tính pCa ở điểm tương đương: ở thời điểm này nồng độ CaY^{2-} trong dung dịch bằng 0,005 M và sự phân ly của phức này là nguồn duy nhất sinh ra ion Ca^{2+}. Nồng độ Ca^{2+} sẽ bằng nồng độ chung không tạo phức EDTA:

$[Ca^{2+}] = C_{EDTA}$

$[CaY^{2-}] = 2,67.10^{-2}\text{M} - [Ca^{2+}] \approx 2,67.10^{-2}$ M

Giá trị hằng số bền điều kiện tạo thành phức CaY^{2-} ở pH = 10:

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] C_{EDTA}} = 1,34.10^{10}$$

Sau khi thay số ta có:

$$\frac{0,005}{[Ca^{2+}]^2} = 1,34.10^{10}$$

$\Rightarrow$[Ca^{2+}] = 1,41.10^{-6}M hay pCa = 5,85

(5) Tính pCa sau điểm tương đương:

- Sau khi cho dư 1% (tương ứng với 25,25 ml EDTA cho vào):

$$[CaY^{2-}] = \frac{50,0\times0,0400}{50,0+25,25} = 2,66.10^{-2}M$$

$$[EDTA] = \frac{0,025\times0,0800}{50,0+25,25} = 2,66.10^{-4}M$$

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_{EDTA}} = \frac{2,66.10^{-2}}{[Ca^{2+}]2,66.10^{-4}} = 1,34.10^{10}$$

$[Ca^{2+}] = 7,46.10^{-9}M$

pCa = 8,13

- Sau khi cho dư 40% (tương ứng với 35,00 ml EDTA cho vào):

$$[CaY^{2-}] = \frac{50,0\times0,0400}{50,0+35,0} = 2,35.10^{-2}$$

$$[EDTA] = \frac{10,0\times0,0800}{50,0+35,0} = 9,41.10^{-3}$$

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]C_{EDTA}} = \frac{2,35.10^{-2}}{[Ca^{2+}]9,41.10^{-3}} = 1,34.10^{10}$$

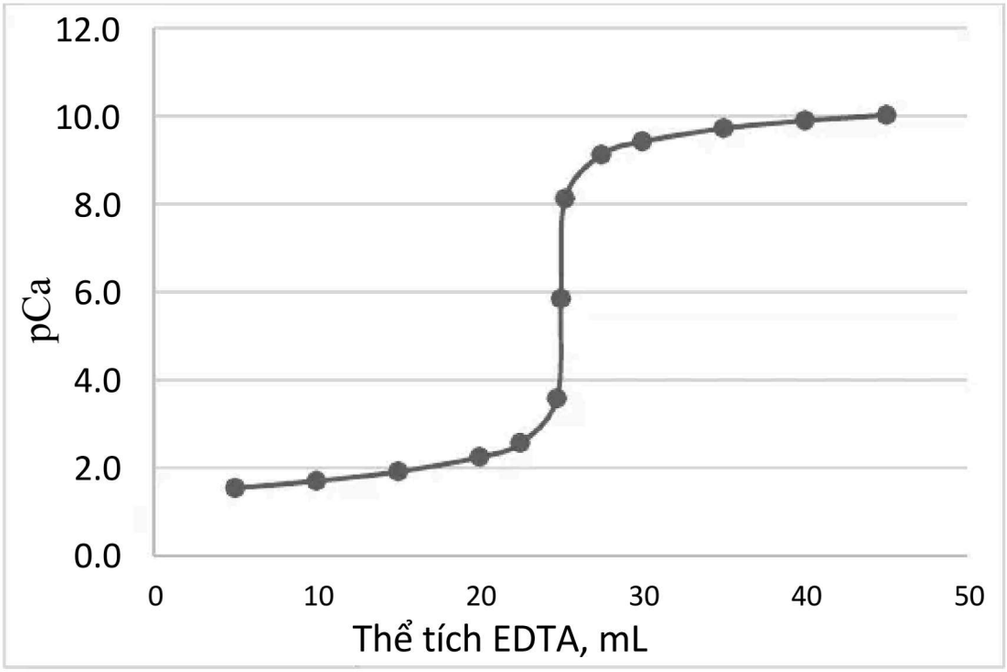
$[Ca^{2+}] = 1,87.10^{-10}M$

pCa = 9,73

Tính tương tự khi cho dư 50% dung dịch chuẩn độ. Bảng 8.1 tóm tắt kết quả tính toán nồng độ cân bằng của Ca^{+2} trong quá trình chuẩn độ bằng EDTA 0,0800M. Hình 8.1 minh họa bước nhảy pCa trên đường cong chuẩn độ.

Bảng 8.1: Sự thay đổi pCa trong quá trình chuẩn độ

% EDTA thêm vào	Thể tích EDTA thêm vào, ml	pCa	Ghi chú
0	0,0	1,40	
50	25,0	1,80	
90	45,0	2,56	
99	49,5	3,57	
100	50,0	5,85	Bước nhảy
101	50,5	8,13	
110	55,0	9,13	
140	35,0	9,73	
150	75,0	9,83	



Hình 8.1: Đường cong chuẩn độ ion Ca^{2+}

Áp dụng: Xây dựng đường cong định phân 50,0 ml dung dịch Ca^{2+} 0,00500 M bằng dung dịch EDTA 0,0100 M trong dung dịch đệm pH = 10.

8.1.2. Đường cong chuẩn độ trong sự ảnh hưởng của amonia

Xét phép chuẩn độ 50,0 ml dung dịch Zn^{2+} $1{,}0.10^{-3}$M bằng dung dịch EDTA $1{,}0.10^{-3}$M tại pH = 10 trong sự có mặt của NH_3 0,10M.

Vì pH = 10, nên EDTA tồn tại trong dung dịch chủ yếu dưới dạng Y^{4-}. Ngoài ra, EDTA phải cạnh tranh với NH_3 để tạo phức với ion Zn^{2+}. Để xây dựng đường cong chuẩn độ, ta phải tính hằng số tạo thành điều kiện cho phức ZnY^{2-}.

Từ ví dụ 4.30, giá trị $\alpha_{Zn^{2+}}$ tính được là $1{,}8 \times 10^{-5}$ khi $C_{NH_3} = 0{,}100$ M. Tra Bảng 4.3 tìm được $\alpha_{Y^{4-}} = 0{,}30$ ở pH = 10.

- *Tính hằng số bền điều kiện:*

$$K_f'' = \alpha_{Cd^{2+}} \alpha_{Y^{4-}} K_f = (1{,}8 \times 10^{-5})(0.30)(10^{16.5}) = 1{,}7 \times 10^{11}$$

- *Tính pZn trước điểm tương đương:*

- Khi thêm 40% EDTA (20 ml):

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{50{,}0 \times 0{,}0010 - 20{,}0 \times 0{,}0010}{50+20} = 4{,}3.10^{-4}\text{M}$$

Vì sự có mặt của NH_3 trong dung dịch chuẩn độ, nên không phải tất cả ion Cd^{2+} là tự do hoàn toàn, một phần ion này sẽ tạo phức với NH_3, do vậy lượng Cd^{2+} tự do thực tế trong dung dịch là:

$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}} C_{Zn^{2+}} = (4{,}3.10^{-4})(1{,}8.10^{-5}) = 7{,}7.10^{-9}$ M

$\Rightarrow$pZn = 8,11

- Tính toán tương tựkhi thêm 50%, 90%, 99% EDTA.

➢ *Tính pZn ở điểm tương đương:*

$C_{Zn^{2+}} = C_{EDTA}$

$[ZnY^{2-}] = 0{,}0005$ M - $C_{Zn^{2+}} \approx 0{,}0005$ M

Giá trịh ằng sốb ền điều kiện tạo thành phức ZnY^{2-} ởpH = 10:

$$\frac{0{,}0005}{[C_{Zn^{2+}}]^2} = 1{,}7.10^{11}$$

$\Rightarrow C_{Zn^{2+}} = 5{,}4.10^{-8}$M

$\Rightarrow [Zn^{2+}] = (1{,}8.10^{-5})(5{,}4.10^{-8}) = 9{,}7.10^{-13}$ M

$\Rightarrow$pZn = 12,01.

➢ *Tính pZn sau điểm tương đương:*

- Sau khi cho dư 1% dung dịch chuẩn độ(50,5 ml):

$$C_{ZnY^{2-}} = \frac{50{,}0 \times 0{,}0010}{100{,}5} = 4{,}98.10^{-4}\text{M}$$

$$C_{EDTA} = \frac{0{,}50 \times 0{,}0100}{100{,}5} = 4{,}98.10^{-6}\text{M}$$

$$K''_{ZnY} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn^{2+}} C_{EDTA}} = \frac{4{,}98.10^{-4}}{C_{Zn^{2+}} 4{,}98.10^{-6}} = 1{,}7.10^{11}$$

$C_{Zn^{2+}} = 5{,}85.10^{-10}$M

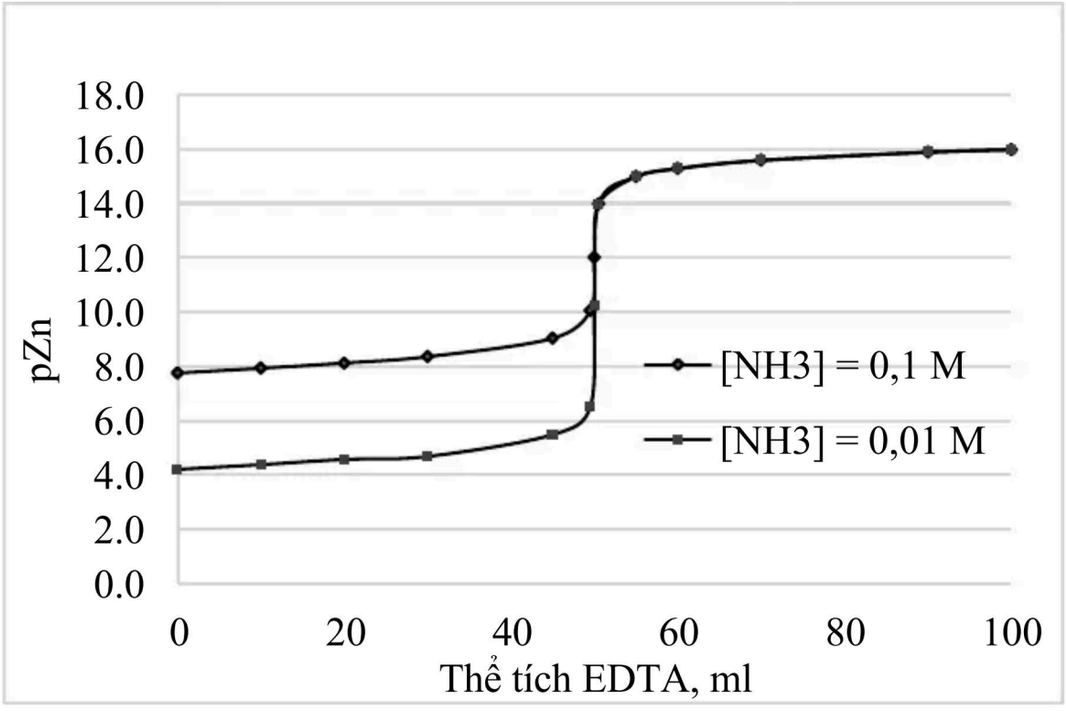
$[Ca^{2+}] = (1{,}8.10^{-5})(5{,}85 \times 10^{-10}) = 1{,}05.10^{-14}$ M

$\Rightarrow$pZn = 13,98

Tính tương tự khi cho dư 10%, 20% và 50% dung dịch chuẩn độ. Bảng 8.2 tóm tắt kết quả tính toán nồng độ cân bằng của Zn^{+2}trong quá trình chuẩn độ bằng EDTA 0,0010 M trong môi trường đệm amonia có nồng độ NH_3 tương ứng là 0,100 M và 0,0100 M. Hình 8.2 minh họa bước nhảy pZn trên đường cong chuẩn độ ởn ồng độNH_3khác nhau.

Bảng 8.2:S ự thay đổi pZn trong quá trình chuẩn độ

% EDTA thêm vào	Thể tích EDTA thêm vào, ml	pZn (C_{NH_3} = 0,100 M)	pZn (C_{NH_3} = 0,0100 M)	Ghi chú
0	0,0	7,74	4,19	
40	20,0	8,11	4,56	
50	25,0	8,22	4,67	
90	45,0	9,02	5,47	
99	49,5	10,04	6,49	Bước nhảy
100	50,0	12,01	10,24	
101	50.5	13,98	13,98	
110	55,0	14,98	14,98	
120	60,0	15,28	15,28	
150	75,0	15,68	15,68	



Hình 8.2: Đường cong chuẩn độ ion Zn^{2+}

Từ bảng kết quả cho thấy:

Chấp nhận sai số chuẩn độ 1%, bước nhảy pZn khi $[NH_3]$ = 0,100 M là gần 3 đơn vị. Khi giảm nồng độ $[NH_3]$ xuống 10 lần, bước nhảy tăng lên gần 7 đơn vị.

Nồng độ cân bằng của NH_3 càng lớn, bước nhảy trên đường cong chuẩn độ Zn^{2+} càng ngắn. Nguyên nhân là do hàm tạo phức phụ tăng lên làm giảm nồng độ $[Zn^{2+}]$ trong quá trình chuẩn độ. Vì vậy chỉ cần thêm vừa đủ NH_3 ngăn cản quá trình tạo kẽm hydroxyde, không cần thừa quá nhiều.

Chú ý: Tại thời điểm sau tương đương, nếu dùng K_f' để tính thì không sử dụng công thức $[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}} C_{Zn^{2+}}$ để tính nồng độ $[Zn^{2+}]$.

8.1.3. Chất chỉ thị cho chuẩn độ EDTA

Để xác định điểm cuối trong phép chuẩn độ EDTA người ta thường dùng các loại chỉ thị sau đây:

(1) Chỉ thị là thuốc thử đặc trưng riêng của ion kim loại

Chẳng hạn ion SCN^- là chỉ thị của phép chuẩn độ Fe^{3+} bằng EDTA vì Fe^{3+} tạo phức với SCN^- phức có màu đỏ máu:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$$

Chỉ thị được cho từ ban đầu nên dung dịch trước chuẩn độ có màu hồng. Quá trình chuẩn độ xảy ra trước hết là:

$$Fe^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons FeY^{2-} + 2H^+$$

Cho đến khi xảy ra phản ứng cạnh tranh:

$$FeSCN^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons FeY^- + SCN^- + 2H^+$$

Như vậy khi phức mất màu ta dừng chuẩn độ.

Điều kiện để có thể sử dụng loại chỉ thị này là hằng số bền của phức chất giữa ion kim loại với EDTA phải lớn hơn so với hằng số bền của phức chất giữa ion kim loại với chỉ thị. Tuy nhiên lượng chỉ thị cho vào phải vừa phải.

(2) Chỉ thị kim loại

Là những chất hữu cơ có màu có khả năng tạo phức màu (hay sự biến đổi màu) với ion kim loại trong những khoảng nồng độ ion kim loại nhất định, tạo thành muối nội phức khá bền, tan trong nước. Các chất chỉ thị kim loại phải đạt được các điều kiện sau:

- Phản ứng tạo phức màu của ion kim loại M và chỉ thị (Ind) phải thuận nghịch và màu của chỉ thị ở dạng tự do khác với màu của phức MInd.

$$M + Ind \rightleftharpoons MInd$$

- Phức của ion kim loại với chỉ thị (M-Ind) mặc dù phải bền nhưng phải kém bền hơn so với phức của ion kim loại với EDTA (M-EDTA). Nghĩa là có thể xảy ra phản ứng cạnh tranh tạo phức:

$$MInd + Y \rightleftharpoons MY + Ind$$

- Sự đổi màu của chất chỉ thị phải khá rõ, xảy ra ở lân cận điểm tương đương. Nói cách khác, sự đổi màu của chỉ thị nằm trong bước nhảy pM.

Các chỉ thị màu kim loại là các đa acid, cho nên màu của chỉ thị thay đổi theo pH của dung dịch. Vì vậy khi chọn chỉ thị cho chuẩn độ một kim loại bằng complexon phải chọn dung dịch đệm có pH thích hợp để phản ứng xảy ra nhanh, hoàn toàn và màu chỉ thị tự do Ind khác với màu của phức MInd. Một số chất chỉ thị màu kim loại dùng để chuẩn độ các ion kim loại bằng EDTA được trình bày ở Bảng phụ lục.

❖*Cơ chế tác dụng của chỉ thị kim loại như sau:*

Giả sử ta có chỉ thị Eriocrom đen T (viết tắc ErioT hay ETOO) được viết dưới dạng đơn giản H_2Ind^-.

Trong dung dịch chỉ thị xảy ra quá trình:

$$NaH_2Ind \rightarrow Na^+ + H_2Ind^-$$

$$H_2Ind^- \rightleftharpoons H^+ + HInd^{2-} \qquad p K_1 = 6,3$$

$$HInd^{2-} \rightleftharpoons H^+ + Ind^{3-} \qquad p K_2 = 11,6$$

$$H_2Ind^- \rightleftharpoons HInd^{2-} \rightleftharpoons Ind^{3-}$$

Màu đỏ Màu xanh Màu da cam

pH < 7 chỉ thị tồn tại dạng H_2In^- có màu đỏ

pH > 11 chỉ thị tồn tại dạng In^{3-}có màu da cam

7 < pH < 11 chỉ thị tồn tại dạng HIn^{2-}có màu xanh

Trước khi chuẩn độ: ta cho vừa đủ một lượng chỉ thị vào vào dung dịch chứa ion kim loại (ví dụ chuẩn độ Mg^{2+}) thì dung dịch sẽ có mặt Mg^{2+} và phức của Mg^{2+} với chỉ thị. Đa số các ion kim loại thường tạo phức với ETOO màu đỏ nho, vì vậy dung dịch khi chưa chuẩn độ có màu đỏ nho.

$$Mg^{2+} + Ind^{3-} \rightleftharpoons MgInd^- \qquad \beta_{MgInd}$$

Khi chuẩn độ: Mg^{2+}(tự do) sẽ kết hợp hết với thuốc thử EDTA (H_2Y^{2-}), phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+ \qquad \beta_{MgY}$$

Kết thúc định phân: Sau khi toàn bộ Mg^{2+} đã tạo phức với H_2Y^{2-} và khi nhỏ một giọt dư thuốc thử H_2Y^{2-} thì xảy ra phản ứng cạnh tranh:

$$MgInd^- + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+ + (Ind^{3-})$$

Như vậy, tại điểm cuối chuẩn độ chỉ thị sẽ tồn tại trạng thái không tạo phức, trạng thái này sẽ có dạng H_2Ind^-, $HInd^{2-}$ hay Ind^{3-} mang màu sắc khác nhau phụ thuộc vào pH của dung dịch. Giả sử phép chuẩn độ Mg^{2+} bằng EDTA ở pH = 10 thì điểm cuối chuẩn độ chỉ thị tồn tại dạng $HInd^{2-}$ nên nó có màu xanh.

ErioT có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+},… đa số phức có tỷ lệ 1:1 và có màu đỏ mận (hoặc tím).

Chú ý:

- Một số ion kim loại như Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+},… kết hợp với ETOO tạo phức chất bền hơn complexonate tương ứng nên không định phân trực tiếp được. Sự có mặt của chúng sẽ làm cản trở việc định phân trực tiếp các ion khác, chỉ có Fe^{3+}, Ca^{2+}, In^{3+}, Se^{3+}, Zn^{2+}, Th^{4+},... được định phân trong môi trường acid vì tạo phức bền với complexon.

- Một số ion kim loại như Pb, Hg, In, Ga,… kết hợp với ETOO tạo phức chất màu quá nhạt nên cũng không định phân trực tiếp được.

- Ion Fe^{3+} làm cản trở phép định phân bằng complexon.

- Ion Mn^{2+} trong môi trường kiềm dễ bị oxy hóa thành Mn^{3+} và Mn^{4+} sẽ phân huỷ chất chỉ thị, tuy nhiên có thể thêm chất khử thích hợp (acid ascocbit, hydrroxul-amin) để ngăn sự oxy hóa của Mn^{2+} và có thể định phân gián tiếp được.

Chỉ thị murexide: là muối amoni của acid purpuric $C_8H_5O_6N_5$, viết tắc là: NH_4H_4In.

PH < 9 chỉ thị tồn tại dạng H_4In^- có màu đỏ tím.

PH > 11 chỉ thị tồn tại dạng H_2In^{3-} có màu tím xanh.

9 < PH < 11 chỉ thị tồn tại dạng H_3In^{2-} có màu tím.

Loại này cũng có khả năng tạo phức với nhiều kim loại. Chẳng hạn với Ca^{2+} tạo phức màu đỏ; với Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} tạo phức màu vàng.

Chú ý: Murexide là chỉ thị kim loại thường dùng để xác định Ca^{2+} trong dung dịch NaOH, xác định Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} trong môi trường amonia. Còn các ion kim loại khác tạo với murexide thành những phức chất không bền nên không có giá trị trong phân tích. Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}

cũng tác dụng yếu với murexide, do đó có thể xác định được Ca^{2+} trong dung dịch hỗn hợp Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}.

8.2. CÁC KỸ THUẬT CHUẨN ĐỘ BẰNG DUNG DỊCH EDTA

Trong Chương VI (mục 6.3) đã giới thiệu các kỹ thuật chuẩn độ: trực tiếp, thừa trừ và thay thế. Ba kỹ thuật chuẩn độ này được sử dụng rộng rãi trong chuẩn độ complexon.

8.2.1. Phương pháp chuẩn độ trực tiếp

Là phép chuẩn độ đơn giản nhất. Phương pháp này được dùng khi biết chất chỉ thị có sự chuyển màu rõ rệt ở điểm cuối. Trong phương pháp này, người ta điều chỉnh pH của dung dịch phân tích đến giá trị xác định độ bằng một hệ đệm, rồi cho chỉ thị vào dung dịch ion kim loại cần xác định. Sau đó thêm từ từ dung dịch complexon chuẩn, thường là dung dịch EDTA vào dung dịch cần xác định nồng độ cho đến khi có sự đổi màu của chỉ thị.

Để ngăn ngừa sự tạo phức hydroxo (thậm chí tạo hydroxide) của ion kim loại ở pH chuẩn độ, người ta thường dùng các hệ đệm mà sự có mặt của các chất trong hệ đệm đó không tạo phức, hoặc tạo phức rất yếu với ion kim loại. Ví dụ, định phân dung dịch Mg^{2+} bằng dung dịch chuẩn trilon B trong dung dịch đệm NH_3+ NH_4Cl có pH ≈9- 10 với chỉ thị ETOO.

$$Mg^{2+} + ETOO \rightleftharpoons [Mg\text{-}ETOO]$$

Đỏ mận (đỏ nho)

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+$$

(Tự do)

$$[Mg\text{-}ETOO] + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+ + ETOO$$

(xanh biếc)

8.2.2. Chuẩn độ ngược (thừa trừ)

Phép chuẩn độ trực tiếp tất nhiên có ưu thế hơn so với phép chuẩn độ ngược. Nhưng trong một số trường hợp không thể chuẩn độ trực tiếp được, ví dụ không thể có chất chỉ thị thích hợp cho kim loại xác định, hoặc khi phản ứng tạo phức giữa ion kim loại và EDTA xảy ra quá chậm, hoặc ở pH chuẩn độ kim loại bị kết tủa dưới dạng hydrox ide, thì phải sử dụng phương pháp chuẩn độ ngược.

Trong phương pháp này, người ta thêm vào dung dịch cần chuẩn độ một lượng chính xác EDTA lấy dư, phản ứng diễn ra:

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)} + 2H^+$$

Sau khi phản ứng kết thúc, định lượng EDTA dư bằng dung dịch chuẩn Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} với chỉ thị ETOO. Để chuẩn độ này thành công thì phức $MY^{(n-4)}$ phải bền hơn phức MgY^{2-} hoặc ZnY^{2-}.

8.2.3. Chuẩn độ thế

Khi không thể chuẩn độ trưc tiếp ion kim loại M_1 vớiEDTA thì có thể thay thế M_1 bằng một lượng tương đương ion kim loại M_2 có thể chuẩn độ trực tiếp bằng EDTA.

Muốn vậy người ta cho một lượng dư dung dịch complexonate M_2 (M_2Y) vào dung dịch chuẩn độ và sau khi phản ứng trao đổi tạo phức xảy ra:

$$M_2Y + M_1 \rightleftharpoons M_1Y + M_2$$

Thì chuẩn độ M_2 bằng EDTA.

Thường người ta cho dư phức ZnY hoặc MgY vào dung dịch phân tích chứa M^{n+}. Phản ứng cạnh tranh tạo phức xảy ra: Zn^{2+} hoặc Mg^{2+} sẽ bị đẩy ra khỏi phức của nó:

$$MgY + M^{n+} \rightleftharpoons MY^{(n-4)} + Mg^{2+}$$

Chuẩn độ Mg^{2+} giải phóng bằng dung dịch chuẩn EDTA. Kỹ thuật này thường dùng khi không có chỉ thị phù hợp cho chuẩn độ trực tiếp ion M^{n+}.

8.2.4. Chuẩn độ gián tiếp

Các anion tạo kết tủa với các ion kim loại có thể được xác định với EDTA bằng phép chuẩn gián tiếp.

Ví dụ, định lượng ion sulfate bằng chuẩn độ EDTA có thể được tiến hành như sau: Thêm lượng dư Ba^{2+} vào dung dịch chứa ion sulfate cần phân tích ở pH bằng 1, ion sulfate được kết tủa hoàn toàn dưới dạng $BaSO_4$, thu hồi kết tủa $BaSO_4$, rửa sạch và sau đó đun sôi với EDTA lượng dư chính xác ở pH 10, để hòa tan hoàn toàn kết tủa $BaSO_4$ trong dung dịch dưới dạng phức BaY^{2-}. Lượng EDTA dư trong dung dịch được chuẩn độ ngược trở lại với Mg^{2+}.

8.3. CÁC CÁCH CHUẨN ĐỘ KHÁC

8.3.1. Chuẩn độ với chỉ thị acid base

Trong phản ứng complexonate luôn luôn giải phóng ra một lượng H^+ xác định. Nếu định phân lượng H^+ đó theo phương pháp trung hòa sẽ tính được lượng ion kim loại tương ứng.

Ví dụ: Xác định lượng $CaCl_2$: $CaCl_2 + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + 2HCl$.

Định phân lượng HCl thoát ra bằng NaOH với chỉ thị methyl da cam hay methyl đỏ. Căn cứ vào lượng NaOH được dùng, dễ dàng tính ra lượng $CaCl_2$. Cách định phân này có nhược điểm là trước khi định phân phải trung hòa môi trường thật chính xác.

8.3.2. Chuẩn độ chỉ thị oxy hóa khử

Phương pháp này dựa vào sự thay đổi điện thế của một hệ oxy hóa khử, sự biến đổi đó được thực hiện bằng cách làm thay đổi nồng độ của các dạng oxy hóa hoặc khử khi cho tác dụng với complexon. Ví dụ trong hệ feri/fero: $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ và chỉ thị oxy hóa khử là 3,3 dimetylnaptidin, nếu có mặt Zn^{2+} thì sẽ tạo kết tủa $Zn_3K_2[Fe(CN)_6$ làm giảm nồng độ ion $[Fe(CN)_6]4^-$, do đó điện thế dung dịch tăng lên, chất chỉ thị sẽ đổi màu từ không màu sang đỏ tím, sau đó nếu thêm trilon B vào thì dung dịch Na_2H_2Y sẽ tác dụng với Zn^{2+} và giải phóng $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ra khỏi kết tủa. Thế của dung dịch giảm, chỉ thị trở lại không màu, phép định phân kết thúc.

8.4. ỨNG DỤNG CỦA CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

Chuẩn độ complexon được ứng dụng rộng rãi trong phân tích thể tích để định lượng cation kim loại, một số anion và hợp chất hữu cơ.

❖*Định lượng ion kim loại*

Các ion hóa trị dương 3 như Fe^{3+}, In^{3+}, Bi^{3+} có thể được chuẩn độ bằng EDTA ở pH gần bằng 1 mà không bị hầu hết ion kim loại M^{2+}cản trở như Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+},...

Mặt khác, có thể lựa chọn pH dung dịch thích hợp để định lượng một số ion khi có mặt của các ion khác. Ví dụ phức EDTA của Zn^{2+} hoặc Cd^{2+} bền vững hơn phức MgY, có thể chuẩn độ Zn^{2+}và Cd^{2+} khi có mặt của Mg^{2+} ở pH = 7 với chỉ thị ETOO bởi vì phức màu Mg^{2+} với ETOO không xuất hiện ở pH này.

Cuối cùng, trong chuẩn độ complexon, đôi khi người ta dùng chất "che" để khóa các ion cản trở. Ví dụ, khi cần chuẩn độ Mg^{2+}, Ca^{2+}trong dung dịch có nhiều ion kim loại nặng như Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+},... người ta thêm đủ muối KCN. Các ion này tạo phức bền cyanid không cản trở chuẩn độ Mg^{2+}, Ca^{2+} bằng EDTA.

❖*Định lượng các anion*

Người ta chuẩn độ gián tiếp bằng cách chọn một thuốc thử cation thích hợp để kết tủa anion. Ví dụ dùng ion Ba^{2+} để định lượng anion SO_4^{2-}. Cho thừa Ba^{2+} kết tủa hết SO_4^{2-}, sau đó thực hiện một trong hai cách:

Xác định lượng Ba^{2+} dư sau phản ứng kết tủa.

Hòa tan $BaSO_4$ bằng EDTA dư. Xác định EDTA dư bằng Mg^{2+} hoặc Zn^{2+} từ đó tính ra hàm lượng SO_4^{2-}.

❖*Xác định độ cứng của nước*

Độ cứng toàn phần của nước là tổng muối canxi và magie tan trong nước. Có thể xác định độ cứng toàn phần bằng complexon III với chỉ thị đen eriocromdenT.

Lấy mẫu nước cần định lượng, cho thêm chỉ thị đen eriocromdenT vào. Chỉ thị sẽ tạo phức màu đỏ vang với một phần Mg^{2+} trong mẫu. Khi cho EDTA vào, EDTA sẽ phản ứng với Ca^{2+} tự do, sau đó với Mg^{2+} tự do (vì phức CaY^{2-} bền hơn phức MgY^{2-}), đến lân cận điểm tương đương EDTA sẽ phá phức của chỉ thị với Mg^{2+}, giải phóng ra chỉ thị tự do có màu xanh.

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

8.1. Dùng ví dụ minh họa các kỹ thuật chuẩn độ complexon. Tại sao người ta thường dùng kỹ thuật gián tiếp.

8.2. Chuẩn độ 100,0 ml dung dịch M^{n+} 0,0500 M bằng 100,0 ml dung dịch EDTA 0,0500 M trong môi trường đệm pH = 9,00.

a. Tính giá trị V_e

b. Tính nồng độ ion M^{n+} khi đã thêm V_{EDTA}= 0,5V_e.

c. Tính giá trị α_yt ại pH = 9.00

d. Cho hằng số bền của phức trên là $10^{12,00}$. Tính hằng số bền biểu kiến của phức trên trong môi trường đệm pH = 9,00.

e. Tính [M^{n+}] tại điểm tương đương.

f. Tính nồng độ M^{n+}] khi V_{EDTA}= 1,100V_e

8.3. Cho biết:

$Cu^{2+} + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)^+ \ \beta_1(= K_1)$

$Cu^{2+} + 2CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2 \ \beta_2$

a. Tìm K_2 cho phương trình

$$Cu(CH_3CO_2)^+ + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons Cu(CH_3CO_2)_2 \quad K_2$$

b. Xét 1 lít dung dịch được chuẩn bị bằng cách trộn dung dịch $Cu(ClO_4)_2$ có 1,00x10^{-4} mol $Cu(ClO_4)_2$ và 0,100 mol CH_3CO_2Na. Tính $\alpha_{Cu^{2+}}$

8.4. Tính $[HY^{3-}]$ trong dung dịch được điều chế bằng cách trộn 10,00 ml $VoSO_4$ 0,0100 M, 9,90 ml EDTA 0,0100 M và 10,0 ml dung dịch đệm pH= 4,00.

8.5. Tính pCu^{2+} của phép chuẩn độ 50,00 ml Cu^{2+} 0,00100 M bằng EDTA trong dung dịch đệm có pH bằng 11,00 và nồng độ NH_3 là 1,00 M tại các thời điểm:

a. 0 ml b. 1,00 ml c. 45,00 ml

d. 50,0 ml e. 55,00 ml

8.6. Chuẩn độ 25,0 ml dung dịch Co^{2+} 0,0500 M bằng EDTA 0,025 M trong sự có mặt của NH_3 0,10 M tại pH 9.

a. Tính giá trị V_{td}

b. Tính giá trị $\alpha_y t$ ại pH = 9.00.

c. Tính giá trị α_M

d. Tính nồng độ ion Co^{2+} khi đã thêm 90%, 100%, 101% thể tích EDTA cần thiết.

8.7. 50,0 ml mẫu có chứa Ni^{2+} cho tác dụng với 25,0 ml EDTA 0,0500 M. Lượng thừa EDTA trong dung dịch được chuẩn độ Zn^{2+} 0,0500 tiêu tốn hết 5,00 ml. Xác định nồng độ Ni^{2+} có trong mẫu.

8.8. Dung dịch EDTA được điều chế nồng độ gần đúng bằng cách hòa tan xấp xỉ 4 g muối đi natri của EDTA vào nước cất, định mức thành 1 lít dung dịch. Xác định nồng độ dung dịch EDTA vừa điều chế được bằng cách sử dụng dung dịch EDTA đó để chuẩn độ 50,00 ml dung dịch chứa 0,7588 g $MgCO_3$ trong 1 lít dung dịch, tiêu tốn 44,55 ml dung dịch EDTA.

Sử dụng dung dịch EDTA vừa xác định nồng độ như trên để định lượng nồng độ Ca^{2+} và Mg^{2+} trong mẫu nước khoáng như sau: Chuẩn độ 25,00 ml mẫu nước khoáng tại pH=10 thì hết 18,80 ml dung dịch EDTA. Chuẩn độ 50,00 ml dung dịch nước khoáng đã được loại Mg^{2+} bằng cách đưa về dạng $Mg(OH)_2$, thì cần 32,25 ml dung dịch EDTA trên.

Tính:

a. Nồng độ C_M của EDTA

b. Nồng độ ppm của$CaCO_3$(100,087 g/mol)

c. Nồng độ ppm của $MgCO_3$(84,314 g/mol)

Chương IX
PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

MỤC TIÊU

- ***Nắm được bản chất của chuẩn độ kết tủa.***
- ***Trình bày được nguyên tắc, điều kiện tiến hành của 3 phương pháp: Mohr, Fajans, Volhard.***
- ***Xác định được sự biến đổi nồng độ của chất phân tích trong quá trình định phân và vẽ đường định phân.***
- ***Trình bày được các phương pháp xác định điểm tương đương.***

9.1. BẢN CHẤT CỦA PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

Phương pháp chuẩn độ kết tủa là một phương pháp phân tích thể tích dựa trên việc chuyển hoàn toàn chất xác định (ion) vào kết tủa. Nhưng khác với phương pháp phân tích trọng lượng là người ta suy ra lượng chất dựa vào việc đo thể tích tiêu thụ của dung dịch chuẩn.

Mặc dù có vô số phản ứng tạo thành hợp chất ít tan, song số phản ứng dùng được trong phân tích chuẩn độ kết tủa thì hết sức hạn chế. Sở dĩ như vậy là do trong các dung dịch loãng nhiều phản ứng kết tủa xảy ra rất chậm. Đặc biệt ở khu vực gần điểm tương đương, khi nồng độ các chất phản ứng rất bé thì tốc độ phản ứng thấp, không thể thỏa mãn được yêu cầu của phân tích thể tích. Mặt khác, các phản ứng tạo kết tủa cũng thường kèm theo các quá trình phụ làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng.

Vì những lý do nêu ở trên, mà các phản ứng tạo hợp chất ít tan được dùng trong phân tích thể tích phải thỏa mãn các điều kiện sau:

1. Tốc độ phản ứng phải xảy ra đủ lớn
2. Phản ứng phải thực tế không tan và lắng nhanh
3. Phải có khả năng loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng
4. Có khả năng xác định được điểm tương đương

Vì những lý do đó mà trong thực tế tuỳ thuộc vào dung dịch chuẩn được dùng mà các phương pháp kết tủa có những tên gọi sau đây:

Phương pháp đo bạc: dùng dung dịch $AgNO_3$ làm dung dịch chuẩn.

$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX$ (X: Cl, Br, I, CNS)

Phương pháp mecuro: dùng dung dịch muối thuỷ ngân (I) làm dung dịch chuẩn.

Phương pháp mecuri: dùng dung dịch muối thuỷ ngân (II) làm dung dịch chuẩn.

Chuẩn chì bằng cromat: $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4$, dùng Ag^+ làm chỉ thị. Ở điểm tương đương sẽ xuất hiện màu đỏ gạch do $Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons AgCrO_4$.

Chuẩn ion Ba^{2+} bằng sunfate: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$, dùng rodizoonate natri làm chỉ thị khi có mặt Ba^{2+} thì dung dịch nhuộm màu đỏ, khi gần điểm tương đương màu đỏ sẽ mất.

Chuẩn Zn^{2+} bằng feroxyanua (II): dựa vào phản ứng:

$3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^+ \rightleftharpoons Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$ chỉ thị là điphenylamin.

Trong số các phương pháp nêu ở trên thì phương pháp đo bạc đặc biệt quan trọng. Phương pháp này cho phép định lượng được nhiều chất như: các halogennua, SCN^-, $C_2O_4^{2-}$,…

Khi chuẩn độ theo phương pháp kết tủa, người ta lấy chất làm kết tủa theo tỷ lệ đương lượng. Người ta suy ra lượng của một chất căn cứ vào thể tích dung dịch chuẩn được tiêu phí cho chuẩn độ. Ở đây kết tủa tạo thành không cần nghiên cứu.

Tuy nhiên, tính chính xác của phép chuẩn độ sẽ liên quan chặt chẽ đến rất nhiều yếu tố, trong đó bản chất của kết tủa, các yếu tố nhiễm bẩn, các điều kiện khác như: nhiệt độ, nồng độ, pH đều có thể dẫn đến sự sai lệch kết quả phân tích.

Điều đó để nói rằng phương pháp trọng lượng cũng như phương pháp chuẩn độ kết tủa đều xuất phát từ những cơ sở lý thuyết chung (xem phần phân tích trọng lượng).

9.2. ĐƯỜNG CHUẨN ĐỘ

Trong quá trình định phân dung dịch các chất tạo kết tủa, nồng độ của ion tạo kết tủa sẽ thay đổi. Nếu ta biểu diễn sự biến thiên chỉ số nồng độ ion tạo kết tủa p(ion) = - lg[ion] (ion có thể là cation hay anion) trên trục tung theo lượng thuốc thử thêm vào (trên trục hoành) thì ta sẽ được đường cong định phân. Ta khảo sát quá trình định phân dung dịch Cl^- bằng dung dịch Ag^+.

9.2.1. Xây dựng đường cong định phân

Giả sử chuẩn độ 25,0 ml dung dịch Cl^- 0,100M bằng dung dịch Ag^+ 0,0500M, biết $T_{AgCl}= 1,8.10^{-10}$.

Phản ứng chuẩn độ:

$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$

Hằng số cân bằng của phản ứng:

$K = (T_{AgCl})^{-1} = (1,8.10^{-10})^{-1} = 5,6.10^{-9}$

Hằng số cân bằng của phản ứng khá lớn, xem như phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Thể tích Ag^+ cần cho vào để đạt điểm tương đương là:

$$V_{eq} = \frac{25,0 \times 0,100}{0,0500} = 50,0 \text{ ml}$$

Trong quá trình định phân nồng độ Cl^- sẽ giảm. Nếu ta nghiên cứu sự biến thiên của pCl = -lg[Cl^-] và pAg = -lgAg^+] theo lượng thuốc thử thêm vào thì ta sẽ được đường định phân.

- *Trước khi cho Ag^+*

Trong dung dịch chứa Cl^- 0,100M $\rightarrow$pCl = -log(0,100) = 1,000

Khi cho 10,0 ml Ag^+ (tương ứng 20% lượng thuốc thử cần thiết) tức là đã kết tủa kết 20% lượng Cl^- và còn 80% lượng Cl^- chưa kết tủa.

$$[Cl^-] = \frac{(25,0 \times 0,100) - (10,0 \times 0,0500)}{25,0 + 10,0} = 0,0571 \text{ M}$$

$\rightarrow$pCl = 1,24

Từ $T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8.10^{-10}$

$$\rightarrow [Ag^+] = \frac{1,8.10^{-10}}{0,0571} = 3,15.10^{-9} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = 8,50$$

Khi cho 25,0 ml Ag^+ (tương ứng 50% lượng thuốc thử cần thiết) tức là đã kết tủa kết 50% lượng Cl^- và còn 50% lượng Cl^- chưa kết tủa.

$$[Cl^-] = \frac{(25,0 \times 0,100) - (25,0 \times 0,0500)}{25,0 + 25,0} = 0,025 \text{ M}$$

$\rightarrow$pCl = 1,60

$$\rightarrow [Ag^+] = \frac{1,8.10^{-10}}{0,025} = 7,2.10^{-9} \text{ M} \rightarrow \text{pAg} = 8,14$$

Tương tự như vậy ta tính cho những thể tích thuốc thử thêm vào khác.

➢ *Tại điểm tương đương:*

Khi cho 50,0 ml dung dịch Ag^+vào thì toàn b ộCl^- đã được kết tủa hết thành AgCl.

Do vậy: T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] hay [Ag^+] = [Cl^-] = $\sqrt{T_{AgCl}}$ = $\sqrt{1{,}8.10^{-10}}$ = $1{,}34.10^{-5}$M và pAg = pCl = 4,87.

➢ *Sau tương đương:*

Dung dịch tồn tại kết tủa AgCl và Ag^+ dư. Tính nồng độ Cl^-trong dung dịch theo lượng Ag^+ dư.

Giả sử cho 50,05 ml Ag^+ (cho thừa 0,1% tương ứng 0,05 ml). Khi đó:

$[Ag^+] = \frac{0{,}05\times0{,}05}{25+50{,}05} = 1{,}34.10^{-5}$ M →pAg = 4,48

Và $[Cl^-] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{1{,}34.10^{-5}} = 5{,}40.10^{-6}$ M →pCl = 5,27

Giả sử cho 55,0 ml Ag^+(cho th ừa 10% tương ứng 5,0 ml). Khi đó:

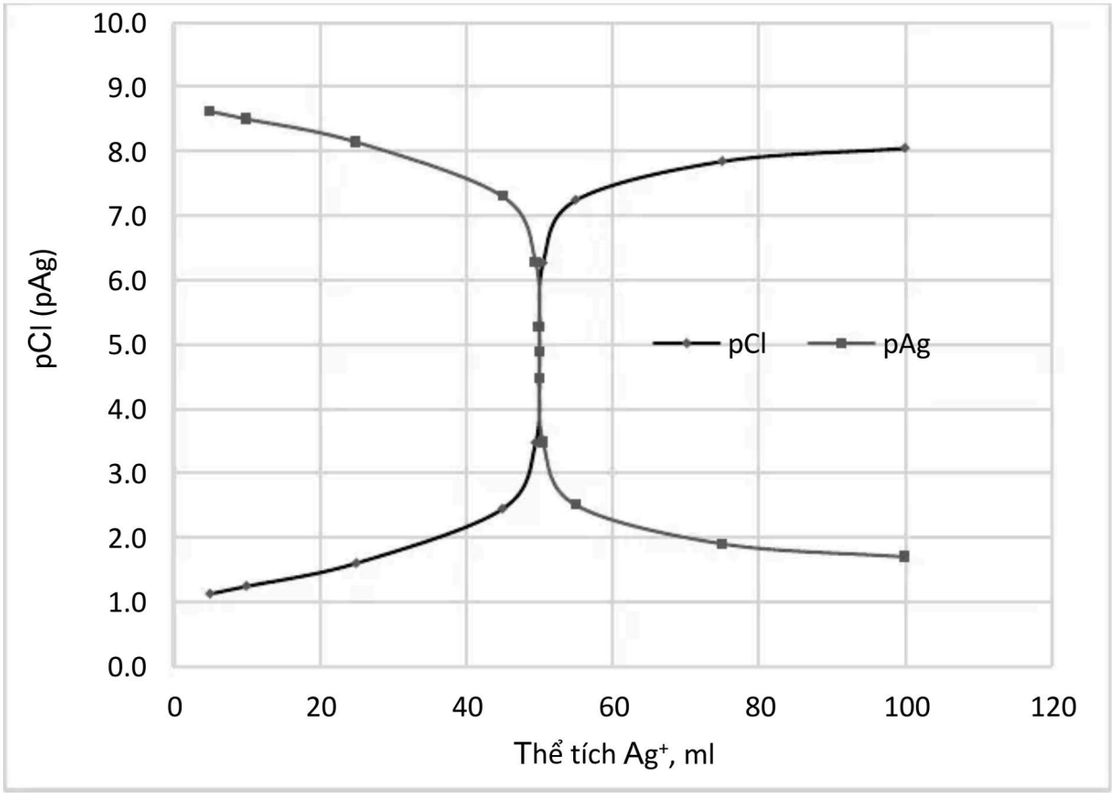
$[Ag^+] = \frac{5{,}0\times0{,}05}{25+55{,}0} = 3{,}13.10^{-3}$ M →pAg = 2,51

Và $[Cl^-] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{3{,}13.10^{-3}} = 5{,}76.10^{-8}$ M →pCl = 7,24

Sự thay đổi của pAg và pCl trong quá trình chuẩn độ được trình bày ở Bảng 9.1 và Hình 9.1.

Bảng 9.1: Sự thay đổi của pAg và pCl trong quá trình chuẩn độ

% $AgNO_3$ thêm vào	pAg	pCl	Ghi chú
0		1	
10	8,62	1,12	
20	8,50	1,24	
50	8,14	1,60	
90	7,30	2,45	
99	6,27	3,47	
99,9	5,27	4,48	Bước nhảy
100	4,87	4,87	
100,1	4,48	5,27	
101	3,48	6,26	
110	2,51	7,24	
150	1,90	7,84	



Hình 9.1: Đường cong định phân Cl^- 0,100 M bằng Ag^+0,0500 M

9.2.2. Nhận xét

(1) Đường định phân đối xứng qua điểm tương đương

Phép chuẩn độ sẽ đối xứng khi hệ số tỷ lượng các chất phản ứng bằng nhau. Nếu hệ số tỷ lượng khác nhau thì ta có phép chuẩn độ là bất đối xứng.

Đối với phép chuẩn độ này ở gần điểm tương đương khi thừa 0,1% lượng Cl^- đến khi thừa 0,1% lượng Ag^+ thì pCl hay pAg thay đổi đột ngột (5,27 – 4,48) tạo ra một bước nhảy pCl hay pAg cho ta khả năng chọn một chỉ thị tương ứng để xác định điểm tương đương với sai số không quá 0,1%.

(2) Bước nhảy chuẩn độ phụ thuộc vào nồng độ các chất tham gia phản ứng

Cụ thể, khi nồng độ các chất bé (dung dịch quá loãng). Thể tích lớn thì bước nhảy của phép chuẩn độ rất hẹp, làm cho việc xác định điểm tương đương khó khăn dẫn đến kết quả không chính xác. Ví dụ: khi nồng độ dung dịch NaCl là 0,1 N thì bước nhảy là pCl là từ 4 đến6.

Nếu nồng độ Cl^-và Ag^+ tăng lên 10 lần thì bước nhảy sẽ là (6,27 – 3,48), vậy nồng độ càng lớn thì bước nhảy càng dài. Nếu nồng độ giảm xuống thì bước nhảy ngắn lại. Dĩ nhiên nếu nồng độ quá nhỏ thì sẽ không có bước nhảy.

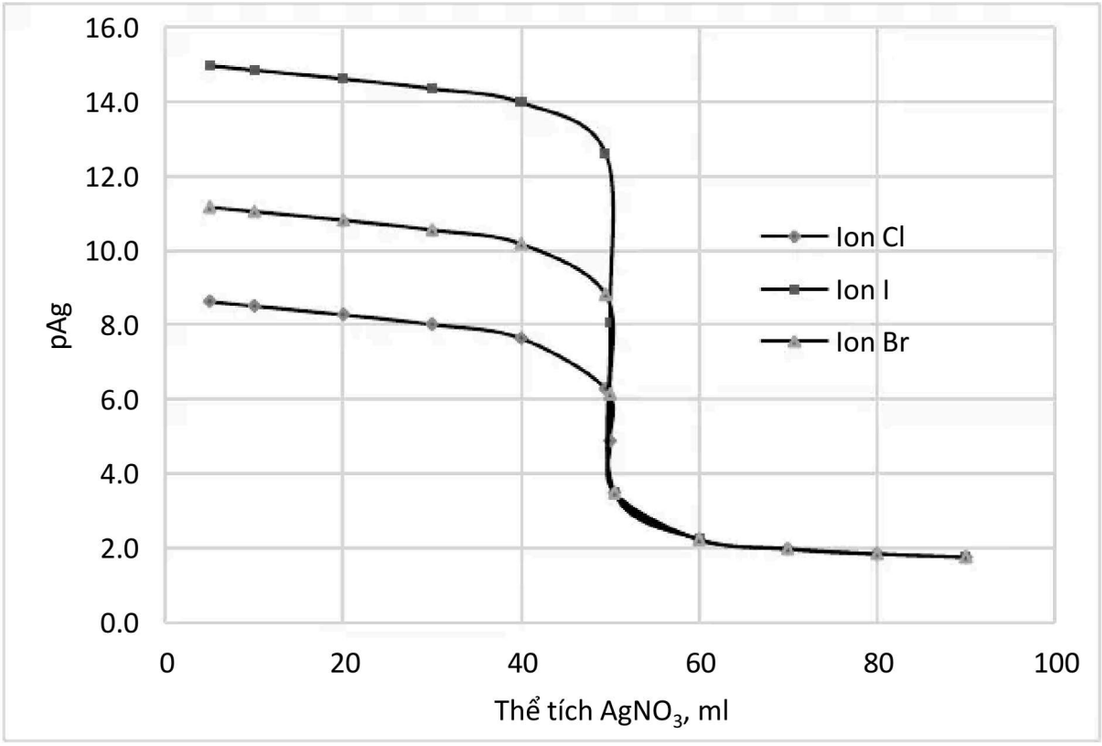
(3) Bước nhảy của đường định phân phụ thuộc vào giá trị tích số tan của kết tủa

Tích số tan càng bé, tức là nồng độ chất tan càng ít thì bước nhảy càng dài. Hình 9.2 minh họa các đường chuẩn độ các halogenid.

Tích số tan của AgI là $8{,}3.10^{-17}$ nên có bước nhảy dài (4,5 –11,6).

Tích số tan của AgBr là $5{,}2.10^{-13}$, có bước nhảy ngắn hơn (4,5 –7,8).

Tích số tan của AgCl là $1{,}8.10^{-10}$, có bước nhảy ngắn nhất (4,5 –5,3).



Hình 9.2: Minh họa các đường chuẩn độ các halogenid

Chú ý:

- Các phép tính ở đây chỉ là gần đúng, thực ra còn phải chịu ảnh hưởng của hiện tượng cộng kết phức tạp hơn nhiều.

- Đường định phân của một hỗn hợp anion hay cation sẽ có nhiều bước nhảy tương ứng nếu tích số tan của các kết tủa tương ứng khác nhau đủ lớn thì cho ta khả năng định phân liên tục dung dịch hỗn hợp đó với chất chỉ thị tổng hợp mà không cần tách riêng từng ion một.

9.3. CHUẨN ĐỘ HỖN HỢP

Xét cụ thể chuẩn độ hỗn hợp gồm các halogen Cl^-, Br^-, I^- bằng dung dịch Ag^+, với các nồng độ bằng nhau và bằng 0,100M. Vấn đề đặt ra cho phép chuẩn độ này là có thể tiến hành chuẩn độ riêng từng halogen được không?

Từ các giá trị tích số tan $T_{AgCl}= 1,8.10^{-10}$; $T_{AgBr}= 5,2.10^{-12}$; $T_{AgI}= 8,3.10^{-17}$.

So sánh 3 giá trị tích số tan: $T_{AgCl} > T_{AgBr} > T_{AgI}$ nên ban đầu mới cho dung dịch Ag^+ vào hỗn hợp, kết tủa AgI sẽ xuất hiện trước rồi đến kết tủa AgBr và sau đó là AgCl. Điều kiện để tiến hành chuẩn độ riêng từng halogen là khi kết tủa thứ nhất hoàn toàn (tức là khi nồng độ của các kết tủa đó trong dung dịch còn khoảng 10^{-5}–10^{-6} M) thì kết tủa thứ hai hầu như chưa xuất hiện. Tương tự như vậy khi kết tủa thứ hai hoàn toàn thì kết tủa thứ 3 mới xuất hiện.

Cụ thể: Khi kết tủa AgI hoàn toàn chấp nhận trong dung dịch $[I^-] = 10^{-5} \rightarrow [Ag^+] = 8,3.10^{-17}/10^{-5}= 8,3.10^{-12}$. Với nồng độ của Ag^+ tại thời điểm này ta xét xem đã có kết tủa AgBr xuất hiện hay chưa.

Điều kiện để kết tủa AgBr xuất hiện khi: $[Ag^+][Br^-] > T_{AgBr}$

Ta có: $8,2.10^{-12} \times 10^{-1}= 10^{-12,08} \approx T_{AgBr}$

Như vậy chấp nhận chưa xuất hiện kết tủa AgBr, tức là có thể tiến hành chuẩn độ riêng I^- ra khỏi hỗn hợp gồm Cl^-, Br^-, I^-.

Để chuẩn độ riêng Br^- ta cũng xét tương tự như vậy.

Điều kiện để kết tủa hoàn toàn AgBr tức là khi trong dung dịch $[Br^-] = 10^{-5} \rightarrow [Ag^+] = 10^{-12,08}/ 10^{-5}= 10^{-7,28}$. Với $[Ag^+] = 10^{-7,28}$thì:

$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-7,28}.10^{-1}= 10^{-8,28} > T_{AgCl}$.

Điều này nói lên rằng khi kết tủa AgBr chưa hoàn toàn thì kết tủa AgCl đã xuất hiện, như vậy không thể chuẩn độ riêng Br^- khỏi Cl^- với điều kiện nồng độ của hai cấu tử này như đã cho ở trên là bằng 0,100 M.

Nhận xét:

- Có thể chuẩn độ riêng từng cấu tử trong hỗn hợp khi thỏa mãn điều kiện tích số tan của từng kết tủa phải hơn kém nhau ít nhất 10^4 lần với nồng độ các cấu tử bằng nhau và xấp xỉ bằng 0,1 M và đương nhiên chỉ thỏa mãn khi phép chuẩn độ đó là đối xứng.

9.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH ĐIỂM TƯƠNG ĐƯƠNG

Việc thiết lập phương trình đường cong chuẩn độ và dựng đường cong chuẩn độ như đã trình bày ở trên chỉ có ý nghĩa lý thuyết. Đặc biệt nó không thể áp dụng chung cho mọi trường hợp đối với phương pháp chuẩn độ kết tủa. Vì lẽ đó nên trong phương pháp chuẩn độ kết tủa, việc xác định điểm tương đương không mang tính tổng quát, mà tuỳ thuộc vào

từng phép chuẩn độ điểm tương đương sẽ được xác định dựa vào kinh nghiệm thực tế cho mỗi phép chuẩn độ.

Có nhiều phương pháp khác nhau để xác định điểm tương đương khi chuẩn độ bằng phương pháp kết tủa. Ở đây chỉ xét những phương pháp được dùng trong phép chuẩn độ bạc.

Trong phương pháp đo bạc để phát hiện điểm tương đương, có thể dùng chỉ thị hóa học và chỉ thị điện hóa. Ở đây chỉ khảo sát chỉ thị hóa học, phần chỉ thị điện hóa sẽ được trình bày ở phần Hóa phân tích công cụ.

Có 3 phương pháp dùng chỉ thị hóa học trong phương pháp đo bạc để xác định điểm tương đương.

9.4.1. Phương pháp Mohr

Trong phương pháp Mohr chỉ thị được dùng để xác định clorid, bromid bằng dung dịch $AgNO_3$ là K_2CrO_4. Khi gần tới điểm tương đương ion CrO_4^{2-} kết hợp với Ag^+ tạo ra kết tủa đỏ gạch Ag_2CrO_4. Các phản ứng xảy ra trong dung dịch:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4\downarrow$$

Cần xác định nồng độ chất chỉ thị để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện trong bước nhảy trên đường cong chuẩn độ (sai số không quá ± 0,1%).

Độ nhạy của chất chỉ thị phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó quan trọng là nồng độ của chất chỉ thị phải thiết lập như thế nào để kết tủa Ag_2CrO_4 chỉ xuất hiện trong bước nhảy trên đường cong chuẩn độ (sai số không quá ± 0,1%).

Các cân bằng có mặt giữa pha rắn gồm 2 kết tủa AgCl, Ag_2CrO_4 và dung dịch là:

$$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}8.10^{-10} = T_{AgCl}\downarrow$$

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 2.10^{-12} = T_{Ag_2CrO_4}$$

Khi tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện, nồng độ Ag^+ ứng đúng với cả hai cân bằng trên, do vậy:

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{T_{AgCl}}{\sqrt{T_{Ag_2CrO_4}}} = \frac{1{,}8.10^{-10}}{\sqrt{2.10^{-12}}} = 1{,}3.10^{-4}$$

Ở điểm đầu bước của phép chuẩn độCl^- bằng Ag^+ có cùng nồng độ 0,100 M, nồng độ$[Cl^-] = 10^{-4}$ M nên:

$$[CrO_4^{2-}] = (\frac{[Cl^-]}{1{,}3.10^{-4}})^2 = \frac{10^{-8}}{1{,}6.10^{-8}} = 0{,}62\text{M}$$

Ở đúng điểm tương đương $[Cl^-] = 1{,}3.10^{-5}$M

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1{,}8.10^{-10}}{1{,}6.10^{-8}} = 0{,}01\text{M}$$

Ởth ời điểm sau điểm tương đương khi thừa 0,1% $AgNO_3$thì $[Cl^-] = 1{,}8.10^{-6}$M.

$$[CrO_4^{2-}] = (\frac{1{,}8.10^{-6}}{1{,}3.10^{-4}})^2 = 2{,}0.10^{-4}\text{M}$$

Như vậy để kết tủa Ag_2CrO_4 xuất hiện với sai số ± 0,1%, nồng độ ion CrO_4^{2-} thay đổi trong phạm vi rất rộng từ $2{,}0.10^{-4}$ đến 0,62M. Trong thực tế thường dùng chỉ thị với nồng độ 10^{-2} đến 10^{-3} M (khoảng 1 –2 ml dung dịch $K_2CrO_4$5% trong 100 ml hỗn hợp chuẩn độ). Nếu dùng nồng độ cao hơn 10^{-2} M, dung dịch có màu vàng đậm của ion CrO_4^{2-} sẽ cản trở việc nhận ra màu đỏ gạch của Ag_2CrO_4. Nếu dùng nồng độ thấp hơn 10^{-3} M thì lại khó phát hiện màu vì kết tủa Ag_2CrO_4 tạothành ít.

Với nồng độ này c ủa ion CrO_4^{2-} thì độ nh ạy của ion Ag^+ c ần để xuất hiện màu đỏg ạch của kết tủa Ag_2CrO_4là:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{T_{Ag_2CrO_4}}{5.10^{-2}}} = \frac{1{,}8.10^{-10}}{5.10^{-2}} = 6{,}3.10^{-6}\text{M}$$

Với nồng độ này chỉ cần dư một giọt $AgNO_3$ sau điểm tương đương sẽ xuất hiện kết tủa Ag_2CrO_4.

Lưu ý:

- Độ chính xác của phép chuẩn độ phụ thuộc vào pH của dung dịch. Khi tăng pH quá cao thì xuất hiện kết tủa Ag_2O, ở pH thấp thì độ nhạy của chỉ thị giảm vì độ tan của Ag_2CrO_4 tăng. Do đó trong thực tế để đảm bảo độ chính xác cần tiến hành chuẩn độ ở môi trường trung tính hay kiềm yếu (pH = 7 –10).

- Cần phải loại các ion cản trở như: Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+},… vì chúng tạo kết tủa với CrO_4^{2-}và S^{2-}, SO_4^{2-}, PbO_4^{2-},… và chúng kết hợp với Ag^+ tạo ra kết tủa.

- Dung dịch chuẩn $AgNO_3$ bao giờ cũng đựng trong burette chứ không đựng trong bình tam giác.

- Phương pháp Mohr là một phương pháp đơn giản chủ yếu được dùng để chuẩn độ clorua, mặc dù về nguyên tắc có thể được dùng để xác định chính xác cả ion bromua. Nhưng đối với xác định ion iodine hoặc một số ion khác thì kết quả không chính xác.

9.4.2. Phương pháp Volhard

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa vào phản ứng chuẩn độ ion Ag^+ bằng ion thioxyanate (SCN^-) dùng ion Fe^{3+} làm chỉ thị. Tại điểm tương đương có sự xuất hiện màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$.

Phương pháp này dùng để chuẩn độ trực tiếp ion SCN^- bằng dung dịch $AgNO_3$. Hoặc chuẩn độ các halogen bằng cách cho dư dung dịch $AgNO_3$ vào dung dịch có chứa halogen rồi chuẩn độ $AgNO_3$ dư bằng dung dịch SCN^-.

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$$

$$K = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1{,}4.10^2$$

$T_{AgSCN} = 1{,}1.10^{-12}$ nên ở điểm tương đương ta có pSCN = 6. Hãy tính xem cần có nồng độ Fe^{3+} là bao nhiêu để phức màu đỏ hồng xuất hiện đúng điểm tương đương.

Ở điểm tương đương thì:

$$[Ag^+] = [SCN^-] - [Fe(SCN)^{2+}]$$

Có thể phát hiện màu đỏ của phức $Fe(SCN)^{2+}$ khi nồng độ của nó trong dung dịch khoảng $6{,}4.10^{-6}$ M. Biểu thức tích số tan của Ag(SCN) là:

$$[Ag^+][SCN^-] = 1{,}1.10^{-12}$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}1.10^{-12}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + 6{,}4.10^{-6}$$

$$[SCN^-]^2 - 6{,}4.10^{-6}[SCN^-] - 1{,}1.10^{-12} = 0$$

Giải phương trình này ta có: $[SCN^-] = 1{,}7.10^{-6}$ M

- Hằng số tạo phức của $Fe(SCN)^{2+}$ là $1{,}4.10^2$

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1{,}4.10^2 \rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{6{,}4.10^{-6}}{(1{,}4.10^2)(1{,}7.10^{-6})} = 0{,}027 \text{ M}$$

Nếu chấp nhận sai số ± 0,1% thì nồng độ Fe^{3+} (tính toán tương tự như trên) dao động từ 0,002 đến 1,6 M.

Trong thực tế nếu nồng độ Fe^{3+} trên 0,2 M thì màu vàng của nó làm ta khó nhận sự đổi màu của dung dịch chuẩn độ. Vì vậy, trong thực tế người ta thường dùng nồng độ chỉ thị Fe^{3+} khoảng 0,01 M.

Chất chỉ thị được dùng là dung dịch bảo hòa phèn Fe(III) ($Fe(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$) tương ứng với nồng độ 1,0 M. Khi chuẩn độ thường dùng 1-2 ml phèn Fe(III) trong 100 ml hỗn hợp chuẩn độ.

- Quá trình định phân như sau:

+ Nhỏ dần dần dung dịch NH_4SCN chuẩn vào dung dịch $AgNO_3$, phản ứng sẽ là:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN \downarrow$$

+ Ở gần điểm tương đương hay tại điểm tương đương khi ta nhỏ giọt cuối cùng thấy dung dịch nhuộm đỏ hồng ta sẽ kết thúc định phân vì lúc đó:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$$

Bước nhảy pSCN = 8 – 4 và điểm tương đương pSCN = pAg = 6.

Lưu ý:

Khi chuẩn độ Ag^+ bằng SCN^- thì trước điểm tương đương kết tủa hấp phụ $AgNO_3$.

$$AgSCN.Ag^+ : NO_3^-$$

Nên màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$ sẽ xuất hiện trước điểm tương đương. Để tránh sai số này cần lắc mạnh dung dịch khi chuẩn độ để chống đạt trạng thái cân bằng.

Trong thực tế, để loại trừ sai số do hấp phụ, Volhard đã sử dụng kỹ thuật chuẩn độ ngược: Cho $AgNO_3$ dư phản ứng với Cl^-, Br^- và I^- trong môi trường acid. Sau đó chuẩn độ Ag^+ dư bằng SCN^- với chỉ thị phèn sắt amon. Khi kết thúc chuẩn độ thì lượng dư SCN^- tác dụng với Fe^{3+} cho màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$. Tuy vậy do độ tan của AgCl lớn hơn độ tan của AgSCN nên tại điểm cuối chuẩn độ sẽ xảy ra phản ứng giữa AgCl và SCN^-.

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$
$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN$$
$$\overline{AgCl + SCN \rightleftharpoons AgSCN + Cl^-}$$

Hay $\frac{[Cl^-}{[SCN^-]} = \frac{T_{AgCl}}{T_{AgSCN}} = \frac{10^{10}}{10^{-12}} = 100$

Như vậy khi có mặt kết tủa AgCl thì chỉ đến khi tỷ số nồng độ $\frac{[Cl^-}{[SCN^-]} = 100$ phản ứng mới đạt đến cân bằng, do đó muốn làm xuất hiện màu đỏ hồng của phức $FeSCN^{2+}$ thì phải dùng thêm một lượng thuốc thử SCN^- lớn hơn lượng cần thiết. Điều này gây ra sai số chuẩn độ. Để tránh sai số này người ta áp dụng một số biện pháp như:

- Lọc kết tủa AgCl sau khi đun sôi huyền phù trong vài phút nhằm đông tụ keo AgCl và giải hấp hết ion Ag^+.

- Thêm một lượng dung môi hữu cơ không trộn lẫn với H_2O như nitro benzen vào hỗn hợp trước khi chuẩn độ Ag^+ dư bằng SCN^- nhằm ngăn chặn tác dụng của AgCl với SCN^-.

Ưu điểm của phương pháp

- Có thể định phân trong môi trường acid vì AgSCN không tan trong acid, do đó có thể dùng phương pháp này để xác định lượng Ag trong hợp kim khi phá mẫu bằng acid mạnh.

- Ba^{2+}, Pb^{2+} không làm cản trở trong phương pháp.

- Các chất có khả năng cản trở: Muối của thuỷ ngân tạo kết tủa với SCN^-, các chất oxy hóa SCN^-, chất có khả năng tạo phức với Fe^{3+} như F^-, PO_4^{3-}.

9.4.3. Phương pháp Fajans (phương pháp dùng chỉ thị hấp phụ)

Chỉ thị hấp phụ: là những chất hữu cơ điện ly yếu, do đó trong dung dịch chúng phân ly yếu thành ion, ion của chất chỉ thị ở trạng trái tự do trong dung dịch và khi bị kết tủa hấp phụ sẽ có màu khác hẳn nhau.

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên việc sử dụng chỉ thị hấp phụ. Loại chỉ thị này có sự biến đổi màu khi bị hấp phụ vào bề mặt của kết tủa tích điện.

Fajans là người đầu tiên phát hiện ra Fluorecein và các dẫn xuất của nó có thể dùng làm chỉ thị hấp phụ cho phương pháp đo bạc. Có thể giải thích sự đổi màu của chỉ thị Fluorecein như sau:

Trước điểm tương đương, kết tủa tích điện âm do có dư Cl^-

$$AgCl.Cl^-:Na^+$$

Sau điểm tương đương, kết tủa tích điện dương do có dư Ag^+

$$AgCl.Ag^+:NO_3^-$$

Trước điểm tương đương, chỉ thị không bị hấp phụ vào kết tủa, ngược lại, sau điểm tương đương khi có dư Ag^+ thì có cân bằng trao đổi ion đối.

$$AgCl.Ag^+:NO_3^- + Fl^- \rightleftharpoons AgCl.Ag^+:Fl + NO_3^-$$

Sự hấp phụ ion Fl^- lên bề mặt kết tủa và dưới tác dụng của ion tạo thế Ag^+ bị phân cực và biến dạng, dẫn đến sự thay đổi màu sắc.

Một số lưu ý:

Trường hợp lý tưởng nhất là chỉ thị phải đổi màu ngay sau điểm tương đương khi điện tích kết tủa vừa đổi dấu. Nhưng điều này còn tuỳ thuộc vào quan hệ giữa lực hấp phụ của anion chất màu và anion mới. Sự hấp phụ không chỉ phụ thuộc vào sự tương tác tĩnh điện mà còn phụ thuộc vào tính chất phân cực của các chất.

Ảnh hưởng của pH: Chất màu bị hấp phụ chủ yếu ở dạng anion, mà nồng độ của nó phụ thuộc vào pH. Vì vậy khi chuẩn độ phải duy trì pH thích hợp sao cho nồng độ anion màu đủ lớn để đảm bảo cân bằng hấp phụ và sự đổi màu rõ.

Chẳng hạn Fluoretxein là acid rất yếu ($K = 10^{-7}$) do đó không thể chuẩn độ ở pH < 7 vì khi ấy chỉ thị tồn tại chủ yếu ở dạng không phân ly và khả năng hấp phụ bị hạn chế.

Phương pháp này được sử dụng chủ yếu khi xác định các clorua trong các sản phẩm tự nhiên và công nghiệp khác nhau.

Một số chỉ thị hấp phụ thông dụng được nêu ở Bảng 9.2.

Bảng 9.2: Một số chỉ thị hấp phụ thông dụng

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	Ion chuẩn độ	Sự thay đổi màu
1	Alizarin đỏ S	$Fe(CN)_6^{4-}$	Pb^{2+}	Vàng → đỏ hồng
2	Bengal hồng A	I^-(với sự có mặt của Cl^-)	Ag^+	Hồng →tím
3	Bromcresol xanh	Cl^-	Ag^+	Tím →xanh
4	Bromphenol xanh	Cl^-, Br^-, SCN^-, I^-	Ag^+	Vàng →xanh
5	Diphenylamin	Zn^{2+}	$Fe(CN)_6^{4-}$	Xanh → xanh lá mạ
6	Diphenylcacbazit	SCN^- Cl^-, Br^-	Ag^+ Hg^{2+}	Đó →tím Không màu →tím
7	Diphenylcacbazon	Cl^- Br^-, I^- SCN^-	Ag^+	Đỏ sáng →tím Vàng → xanh lá mạ Đỏ →xanh
8	Congo đỏ	Cl^-, Br^-, I^-	Ag^+	Đỏ →xanh

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	Ion chuẩn độ	Sự thay đổi màu
9	Fluorescein	Cl^-, Br^-, SCN^- I^-	Ag^+	Vàng xanh → hồng Vàng xanh →da cam
10	Fucsin (Rosanilin)	Cl^- Br^-, I^- SCN^-	Ag^+	Đỏ tím → hồng Da cam → hồng Xanh → hồng
11	Eosin	Br^-, I^-, SCN^-	Ag^+	Da cam → hồng sẫm
12	Erytrosin	MnO_4^{2-}	Pb^{2+}	Da cam → đỏ sẫm
13	Rolamin 6 G	Ag^+	Cl^-, Br^-	Vàng đỏ → đỏ tím

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

9.1. Tính pAg và pBr sau khi thêm 72,0; 79,92; 80,0 và 88 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,01 M vào 20 ml dung dịch NaCl 0,04 M, $T_{AgBr} = 5,2.10^{-13}$.

9.2. Tính bước nhảy pAg khi định phân dung dịch 25 ml KI 0,100 M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0500 M. T(AgI) = $8,3.10^{-17}$. Sai số cho phép là ± 0,1%.

9.3. Tính bước nhảy pAg trong quá trình định phân dung dịch K_2CrO_4 0,0500 M bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,100 M. T(Ag_2CrO_4) = $1,6.10^{-12}$. Sai số cho phép ±0,1%.

9.4. 1 lít dung dịch chứa 14,77 g $AgNO_3$. Tính thể tích dung dịch $AgNO_3$ cần để phản ứng với:

a. 0,2631 g NaCl

b. 64,13 mg Na_3AsO_4

c. 25,00 ml Na_3PO_4 0,05361 M (Giả sử các phản ứng xảy ra hoàn toàn)

9.5. Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Mohr.

9.6. Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Volhard.

9.7. Nguyên tắc, điều kiện và ứng dụng của phương pháp định lượng bằng bạc theo phương pháp Faijans.

9.8. Hàm lượng P_2O_5 trong 4,258 g mẫu cây trồng được chuyển hóa thành PO_4^{3-} (khi hòa tan vào nước) và kết tủa thành Ag_3PO_4 bằng cách thêm 60,00 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,0820 N. Lượng $AgNO_3$ dư được chuẩn độ bằng 4,06 ml dung dịch KSCN 0,0625 N. Viết các phản ứng hàm lượng P_2O_5 trong 4,258 g mẫu cây trồng được chuyển hóa thành PO_4^{3-} (khi hòa tan vào nước) và kết tủa thành Ag_3PO_4 xảy ra trong quy trình phân tích, từ đó xác định hàm lượng (%) P_2O_5 trong mẫu phân tích.

9.9. Một hỗn hợp chứa KCl và NaBr được phân tích bằng phương pháp Mohr. Hòa tan 0,3172 g mẫu trong 50 ml nước và tiến hành chuẩn độ tới điểm cuối của chỉ thị Ag_2CrO_4 thì hết 36,85 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,1120 M. Chuẩn độ mẫu trắng (nước sử dụng để hòa tan mẫu) thì hết 0,71 ml dung dịch chuẩn $AgNO_3$ nói trên. Tính phần

trăm khối lượng của KCl (74,551 g/mol) và NaBr (102,89 g/mol) trong mẫu.

9.10. Hòa tan 0,1250 g một hỗn hợp chỉ có K_2CO_3, Na_2CO_3 và SiO_2 bằng HCl. Lọc bỏ bã không tan, làm bay hơi phần nước lọc thu được 0,1282 g hỗn hợp NaCl và KCl. Hòa tan hỗn hợp này vào nước rồi chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1003M thì hết 19,70 ml. Tính hàm lượng % các chất có trong hỗn hợp phân tích.

9.11. Nồng độ CrO_4^{2-} trong dung dịch NaCl 0,100N phải nằm trong giới hạn nào để khi định lượng bằng $AgNO_3$ 0,73 M sai số chỉ thị không vượt quá 0,1% để kết tủa xuất hiện đúng điểm tương đương. Biết rằng thể tích của hệ lúc kết thúc định phân là 30 ml, hãy tính số ml K_2CrO_4 5% phải cho vào hệ lúc đầu để đạt yêu cầu.

9.12. Có bao nhiêu gam NaCl chứa trong 1 lít dung dịch nếu lấy 25,00 ml dung dịch này thêm HNO_3 đặc và thêm chính xác 40,0 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,1020 N rồi thêm nước vừa đủ 100 ml. Lọc, rửa tủa. Lấy 50,00 ml nước lọc và nước rửa tủa đem định lượng hết 12,00 ml dung dịch KSCN 0,0980 N. Cho Na = 23 g/mol, Cl = 35,5 g/mol.

9.13. Định lượng 10,00 ml hỗn hợp (HNO_3 + HCl) hết 17,5 ml dung dịch NaOH 0,1000N. Sau đó định lượng tiếp bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1000N với chỉ thị K_2CrO_4 hết 8,50 ml. Hãy:

a. Giải thích quá trình định lượng trên

b. Tính nồng độ g/L của HNO_3 và HCl trong dung dịch

c. Tính pH của dung dịch trong quá trình định lượng tại thời điểm mới cho được 8,25 ml dung dịch NaOH 0,100 N vào 10,00 ml hỗn hợp.

9.14. Có một mẫu muối clorua, lấy 0,7400 g, hòa tan thành 250 ml dung dịch. Thêm 40 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,73 M vào 50 ml dung dịch vừa pha chế để kết tủa hết ion Cl^-. Sao đó chuẩn độ lượng $AgNO_3$ dư thì tốn hết 19,35 ml dung dịch NH_4SCN 1,050 M. Tính hàm lượng % Cl có trong muối clorua.

9.15. Lấy 1,9788 g hợp kim bạc, hòa tan bằng acid nitrit rồi định mức thành 250 ml dung dịch. Chuẩn độ 25 ml dung dịch ấy thì tốn mất 27,2 ml dung dịch NH_4SCN 0,0529 M. Tính hàm lượng % Ag có trong hỗn hợp.

9.16. Dung dịch chứa KCl và NaBr được điều chế bằng cách hòa tan 0,3172 g hỗn hợp vào 50 ml nước. Dung dịch hỗn hợp được định

phân bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1120 M và phản ứng hết với 36,85 ml. Một thí nghiệm trắng được tiến hành và tiêu tốn 0,71 ml dd $AgNO_3$ 0,1120 M. Tính % (w/w) của NaCl và KCl trong hỗn hợp.

9.17. Phần trăm khối lượng của I^- trong 0,6712 g mẫu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Volhard. Sau khi thêm 50,0 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,05619 M vào mẫu để kết tủa tạo thành. Lượng Ag dư còn lại trong hỗn hợp được chuẩn độ ngược với dung dịch KSCN 0,05322 M thì hết 35,14 ml để đạt đến điểm cuối chuẩn độ. Tính phần trăm khối lượng I^- (126,9 g/mol) trong mẫu.

9.18. Hòa tan 0,125g một hỗn hợp có K_2CO_3, Na_2CO_3 và SiO_2 bằng dung dịch HCl. Sau khi lọc bỏ phần không tan và làm bay hơi phần dịch lọc thu được 0,1282 g hỗn hợp KCl và NaCl. Hòa tan hỗn hợp vào nước và chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1003 M, tiêu tốn hết 19,70 ml. Tính hàm lượng % các chất có trong hỗn hợp.

9.19. Chuẩn độ 25,00 ml dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$ 0,04132 M bằng dung dịch KIO_3 0,05789 M.

$$Hg_2^{2+} + 2IO_3^- \rightarrow Hg_2(IO_3)_2\downarrow$$

Tích số tan tại 25^0C: $T = 1,3 \times 10^{-18}$

Tính $[Hg_2^{2+}]$ trong dung dịch sau khi thêm:

- 34,00 ml dung dịch KIO_3
- 36,00 ml dung dịch KIO_3
- Tại điểm tương đương.

9.20. Phần trăm hàm lượng Na_2CO_3 trong 0,1093 g mẫu phân tích được xác định dựa trên phương pháp Volhard. Hòa tan mẫu phân tích bằng nước cất, định mức tới 250,00 ml được dung dịch A. Thêm 50,00 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,06911 M vào dung dịch A, lượng Ag^+ dư được chuẩn độ với KSCN 0,05781 M, tiêu tốn 27,36 ml để đạt tới điểm cuối chuẩn độ.

Viết phản ứng xảy ra trong quá trình chuẩn độ.

Tính hàm lượng (%)Na_2CO_3 trong mẫu phân tích.

Chương X
CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ

MỤC TIÊU

- ***Nắm được khái niệm phản ứng oxy hóa – khử, các yếu tố ảnh hưởng đến thế oxy hóa – khử.***
- ***Khảo sát được đường cong chuẩn độ oxy hóa – khử, phân loại và lựa chọn được các chất chỉ thị trong chuẩn độ oxy hóa – khử.***
- ***Trình bày được nguyên tắc, cách tiến hành và cách tính kết quả của phương pháp*** *pemanganate, iod, bromat – brom và nitrit.*

10.1. CHUẨN ĐỘ OXY HÓA – KHỬ

10.1.1. Nguyên tắc

Các phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử là phương pháp phân tích thể tích, phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình chuẩn độ là phản ứng oxy hóa khử.

Một số chất không có tính oxy hóa hoặc khử nhưng có khả năng phản ứng hoàn toàn với chất oxy hóa hay khử (thường tạo thành chất kết tủa hoặc phức chất) cũng có thể định lượng bằng phương pháp oxy hóa khử theo kỹ thuật chuẩn độ gián tiếp.

Yêu cầu của phản ứng oxy hóa khử dùng trong phân tích thể tích

Trong thực tế số các phản ứng oxy hóa khử là rất phong phú nhưng do tính phức tạp của phản ứng oxy hóa – khử mà số phản ứng được sử dụng trong phân tích thể tích tương đối hạn chế. Bởi vì các phản ứng đó phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

- Phản ứng xảy ra theo chiều hướng định trước, không có phản ứng phụ.

- Phản ứng phải thực tế hoàn toàn và có tính chọn lọc cao.

- Phản ứng xảy ra phải theo đúng hệ số tỷ lệ.

- Tốc độ phản ứng xảy ra phải đủ nhanh.

- Phản ứng xảy ra phải có khả năng xác định được điểm tương đương.

- Phải chọn được chỉ thị phát hiện điểm tương đương cho phản ứng.

Chiều của một phản ứng oxy hóa khử được dự báo dựa vào thế oxy hóa khử tiêu chuẩn. Trong cân bằng phản ứng oxy hóa khử đã đưa ra trị số ΔE_0 tối thiểu của 2 cặp oxy hóa khử liên hợp để cho phản ứng xảy ra. Tuy nhiên trị số ΔE^0 chỉ cho ta biết khả năng xảy ra phản ứng, còn thực tế phản ứng có xảy ra hay không, tốc độ nhanh hay chậm phụ thuộc vào cả bản chất hóa học của chúng cũng như điều kiện cụ thể của phản ứng. Thường các phản ứng oxy hóa khử là một quá trình phức tạp xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian, nên tốc độ phản ứng nhiều khi không đáp ứng được yêu cầu định lượng. Trong những trường hợp này, để làm tăng tốc độ phản ứng có thể thực hiện một số biện pháp sau:

- Tăng nhiệt độ: Khi nhiệt độ tăng, thường thì tốc độ phản ứng tăng theo. Đối với hệ đồng thể, khi nhiệt độ tăng 10^0C, tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 2 – 3 lần. Ví dụ, phản ứng giữa dung dịch $KMnO_4$ với $H_2C_2O_4$ xảy ra chậm ở nhiệt độ thường, khi đun nóng, phản ứng xảy ra khá nhanh. Nhưng có trường hợp không thể dùng nhiệt độ để làm tăng tốc độ phản ứng, vì tăng nhiệt độ sẽ làm bay hơi chất phản ứng, tạo phản ứng oxy hóa do oxy không khí.

- Tăng nồng độ: Trong một số trường hợp, người ta tăng nồng độ thuốc thử để làm tăng tốc độ phản ứng và hay sử dụng kỹ thuật chuẩn độ ngược để xác định nồng độ.

- Dùng chất xúc tác: các phản ứng oxy hóa khử xảy ra qua nhiều giai đoạn trung gian. Chất xúc tác thường làm tăng tốc độ phản ứng của giai đoạn trung gian này. Ví dụ, I^- được dùng làm xúc tác cho phản ứng oxy hóa $S_2O_3^{2-}$ bằng H_2O_2.

Có những phản ứng mà sản phẩm tạo thành đóng vai trò xúc tác cho chính phản ứng đó.

10.1.2. Đường chuẩn độ của phương pháp oxy hóa – khử

Tương tự như trong chuẩn độ acid – base, trong quá trình chuẩn độ oxy hóa khử, nồng độ của thuốc thử và của chất cần xác định luôn luôn thay đổi. Điều đó dẫn đến thế của hệ (E) cũng thay đổi. Nếu biểu diễn các giá trị thế oxy hóa khử của dung dịch ứng với các thời điểm khác nhau trong quá trình chuẩn độ lên đồ thị ta sẽ nhận được đường cong chuẩn độ giống với đường cong nhận được trong phương pháp trung hòa.

Khi cho một thể tích xác định dung dịch chuẩn của chất oxy hóa hoặc khử vào dung dịch cần chuẩn độ (chứa chất khử hoặc chất oxy hóa), thì xảy ra phản ứng oxy hóa khử. Phản ứng này làm thay đổi nồng độ của các chất phản ứng sao cho khi cân bằng, thế oxy hóa của hai cặp oxy hóa – khử trở nên bằng nhau tại mọi thời điểm của đường cong. Để tính thế

tại các thời điểm chuẩn độ có thể sử dụng phương trình Nernst áp dụng cho các hệ oxy hóa khử bất kỳ tham gia phản ứng chuẩn độ.

$aOx_1 + bKh_2 \rightleftharpoons cKh_1 + dOx_2$

Như vậy trong quá trình chuẩn độ, trong dung dịch luôn tồn tại hai cặp oxy hóa khử liên hợp Ox_1/Kh_1 và Ox_2/Kh_2. Việc xây dựng đường cong chuẩn độ trong phương pháp oxy hóa khử cũng được chia thành ba vùng:

- Vùng trước điểm tương đương.

- Vùng tại điểm tương đương.

- Vùng sau điểm tương đương.

Ngoại trừ điểm đầu khi chưa chuẩn độ, trong dung dịch chỉ tồn tại một cặp oxy hóa khử của dung dịch cần xác định, còn ở mọi thời điểm của phép chuẩn độ trong dung dịch đều tồn tại hai cặp oxy hóa khử: một của chất phân tích, một của thuốc thử.

Tuy nhiên:

* Trước điểm tương đương: do nồng độ chất phân tích còn dư so với nồng độ của thuốc thử, vì vậy cặp oxy hóa khử của chất phân tích là cặp điện hoạt (tức là việc tính thế tại thời điểm này dựa vào cặp oxy hóa khử của chất phân tích).

* Tại điểm tương đương: khi mà cả nồng độ của chất phân tích và thuốc thử đều rất bé, việc tính thế dựa vào sự tổ hợp các biểu thức tính thế cho cả hai cặp oxy hóa khử của thuốc thử và của chất phân tích. Giá trị này là giá trị lý thuyết, bởi vì ở thời điểm này cả hai cặp đều là không điện hoạt và thế ở đây là thế "hỗn hợp".

* Sau điểm tương đương: khi nồng độ của chất phân tích là vô cùng bé và lúc này đã cho dư thuốc thử do đó thế điện cực được tính theo cặp oxy hóa khử của thuốc thử.

Dựa vào đặc điểm của phản ứng oxy hóa khử mà người ta chia hai trường hợp.

*10.1.2.**1. Trường hợp khi số electron trao đổi trong các bán phản ứng oxy hóa và khử là bằng nhau***

Xây dựng đường cong định phân 50,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,0500 N bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1000 N trong môi trường acid H_2SO_4 1,0 M.

Thế oxy hóa khử của hai bán phản ứng (Phụ lục 1) là:

$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad E^0 = 0,68V$ (trong H_2SO_4 1,0 M)

Ce^{4+} + 1e ⇌ Ce^{3+} E^0 = 1,44V (trong H_2SO_4 1,0 M)

❖ ***Khảo sát sự biến thiên của thế oxy hóa khử trong quá trình chuẩn độ***

Phản ứng chuẩn độ:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Các chất chỉ trao đổi một electron nên đương lượng gam của các chất bằng phân tử gam: E = M và $C_N = C_M$.

Đầu tiên, chúng ta tính thể tích Ce^{4+} cần để phản ứng với Fe^{2+} để đạt đến điểm tương đương.

Số mol Fe^{2+} = Số mol Ce^{4+}

$$V_{eq} = \frac{(0{,}0500M)(50{,}00ml)}{0{,}100M} = 25{,}0\ ml$$

Hằng số cân bằng khoảng 10^{16} nên phản ứng xảy ra hoàn toàn.

➢ *Trước điểm tương đương:*

Trong dung dịch có dư chất phân tích, vì vậy điện thế tại thời điểm này tính theo E của cặp Fe^{3+}/ Fe^{2+}.

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \text{ hay}$$

$$E = 0{,}68 - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \qquad (10.1)$$

Trong đó: $[Fe^{2+}] = \frac{\text{Số mol của } Fe^{2+} \text{ chưa phản ứng}}{\text{tổng thể tích}}$;

$$[Fe^{3+}] = \frac{\text{Số mol } Ce^{4+} \text{ thêm vào}}{\text{tổng thể tích}}$$

- Giả sử sau khi cho 5,00ml (hay 20%) dung dịch Ce^{4+} 0,100M thì:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(50{,}00ml)(0{,}0500M) - (5{,}00ml)(0{,}1000M)}{50{,}00ml + 5{,}00ml} = 3{,}64.10^{-2}M$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{(5{,}00mL)(0{,}1000M)}{50{,}00mL + 5{,}00mL} = 9{,}09.10^{-3}M$$

Thay các giá trị nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} vào phương trình (10.1) ta có:

$$E = 0{,}68 - 0{,}0592 \log \frac{3{,}64.10^{-2}}{9{,}09.10^{-3}} = 0{,}64V$$

Tính toán tương tự cho các thể tích cho vào Ce^{4+} khác.

➢ *Tại điểm tương đương:*

Tức là khi đã cho đủ 100% lượng Ce^{4+} vào dung dịch Fe^{2+} 0,0500 M thì toàn bộ Fe^{2+} thành Fe^{3+} và toàn bộ Ce^{4+} thành Ce^{3+}. Thế của dung dịch được tính bằng cách kết hợp thế của hai bán phản ứng:

$$E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Cộng hai phương trình trên ta được:

$$2E_{eq} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Tại điểm tương đương thì:

$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ và $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$ nên

$$E_{eq} = \frac{E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} = \frac{0{,}68 + 1{,}44}{2} = 1{,}06V$$

➢ *Sau điểm tương đương:*

Khi dung dịch đã có dư thuốc thử và vì vậy điện thế tại thời điểm này tính theo E của cặp Ce^{4+}/ Ce^{3+}.

$$E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$= 1{,}44 - 0{,}0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} \qquad (10.2)$$

Giả sử sau khi thêm 26 ml thuốc thử, nồng độ của Ce^{4+} và Ce^{3+} là:

$$[Ce^{3+}] = \frac{\text{số mol của } Fe^{2+}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{50{,}00 \text{ ml} \times 0{,}0500M}{50 \text{ ml} + 26 \text{ ml}} = 3{,}29.10^{-2} \text{ M}$$

$$[Ce^{4+}] = \frac{\text{số mol } Ce^{4+} \text{ dư}}{\text{tổng thể tích}} = \frac{(26{,}00ml \times 0{,}1000M) - (50{,}00ml \times 0{,}0500M)}{50ml + 26ml} = 1{,}32.10^{-3}M$$

Thay các giá trị nồng độ của Ce^{3+} và Ce^{4+} vào phương trình (10.2) ta có:

$$E = 1{,}44 - 0{,}0592 \log \frac{1{,}32.10^{-3}M}{3{,}29.10^{-2}M} = 1{,}36V$$

Tính toán tương tự cho các thể tích cho vào Ce^{4+} khác.

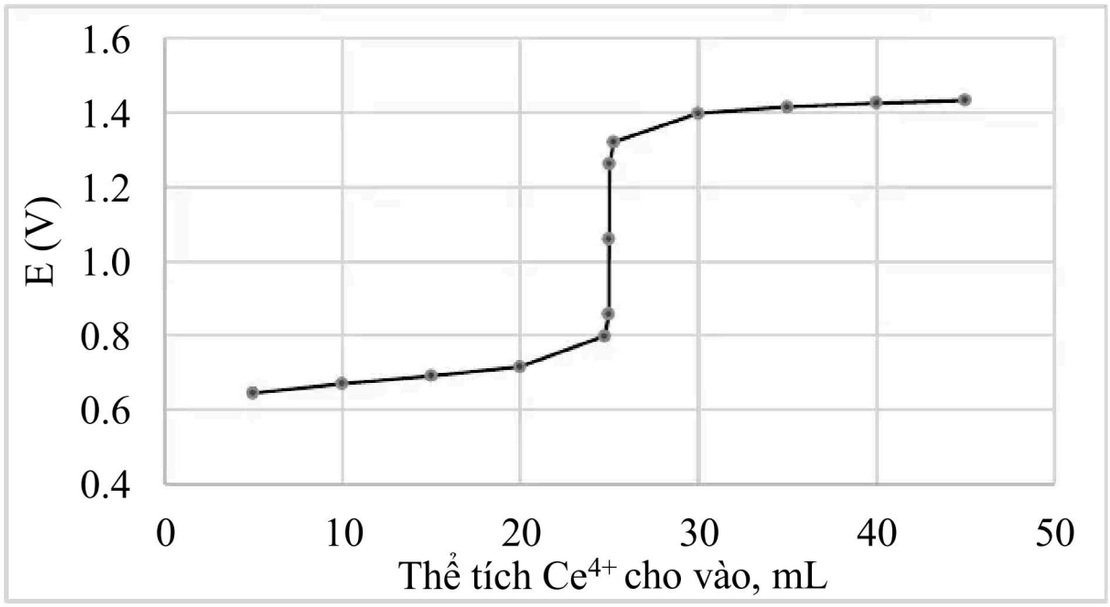
Các kết quả tính toán được tổng hợp ở Bảng 10.1.

Bảng 10.1: Biến thiên thế E trong quá trình chuẩn độ

% Ce^{4+} cho vào	Thể tích Ce^{4+} cho vào, ml	E (V)	Ghi chú
20	5	0,64	
40	10	0,67	
50	12,5	0,68	
60	15	0,69	
80	20	0,72	
99	24,75	0,80	
99,9	24,975	0,86	
100	25	1,06	Bước nhảy thế
100,1	25,025	1,26	
101	25,25	1,32	
120	30	1.40	
140	35	1.42	
160	40	1.43	
180	45	1.43	

❖***Đường biểu diễn chuẩn độ***

Đường cong biểu diễn định phân 50,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,0500 N bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1000 N trong môi trường acid H_2SO_4 1,0 M được trình bày ở Hình 10.1.



Hình 10.1: Biểu diễn sự biến thiên thế E trong quá trình chuẩn độ

❖ ***Nhận xét***

- Đường chuẩn độ có dạng đối xứng qua điểm tương đương.

- Tương tự như phương pháp trung hòa, khi thừa 0,1% Fe^{2+} đến lúc thừa 0,1% Ce^{4+} đường định phân có dạng như gần thẳng đứng, E thay đổi đột ngột từ 0,86 V đến 1,26 V tức là ở đây có bước nhảy thế trên đường định phân. Ngoài khoảng đó ra thì E biến đổi từ từ.

- Từ cách tính E ở đầu và cuối bước nhảy, trong trường hợp chung người ta nhận thấy rằng ΔE_0 của 2 cặp oxy hóa - khử càng lớn thì bước nhảy E càng dài.

- Khác với phương pháp trung hòa, đường định phân trong trường hợp này không phụ thuộc vào sự pha loãng dung dịch với điều kiện giá trị pH của môi trường không đổi, hệ số của hai dạng oxy hóa khử của 2 cặp bằng nhau, trái lại nếu hệ số của hai dạng oxy hóa khử của 2 cặp khác nhau thì sự pha loãng của dung dịch có ảnh hưởng đến độ dài của bước nhảy.

10.1.2.2. ***Trường hợp số electron trao đổi trong các bán phản ứng oxy hóa và khử là khác nhau***

Xét trường hợp định phân 50,00 ml U^{4+} 0,02500 M bằng Ce^{4+} 0,1000 M trong môi trường H_2SO_4 với giả thiết $[H^+]$ = 1,0M được giữ không đổi trong quá trình định phân.

Phản ứng chuẩn độ:

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

Thế khử tiêu chuẩn (Phụ lục 1) của các bán phản ứng đối với chất phân tích và chất chuẩn là:

$$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^0 = +1{,}44V$$

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^0 = +0{,}334\ V$$

+ *Trước điểm tương đương*: Thế của dung dịch tính theo thế của cặp UO_2^{2+}/U^{4+} (cũng tương tự như trường hợp không có sự tham gia của môi trường).

$$E = E^0_{\frac{UO_2^{2+}}{U^{4+}}} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$= 0{,}334 - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4} \qquad (10.3)$$

+ *Tại điểm tương đương*

$$E_{eq} = E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$E_{eq} = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Cộng hai phương trình trên ta được:

$$3E_{eq} = 2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4} \quad (10.4)$$

Tại điểm tương đương ta có:

$[U^{4+}] = [Ce^{4+}]/2$

Và $[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}]/2$

Thay vào phương trình (10.4) ta được:

$$E_{eq} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}]}{2[Ce^{3+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

$$E_{eq} = \frac{2E^0_{UO_2^{2+}/U^{4+}} + E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{3} - \frac{0,0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

+ *Sau điểm tương đương:* Thế của dung dịch được tính theo thế của cặp Ce^{4+}/ Ce^{3+}.

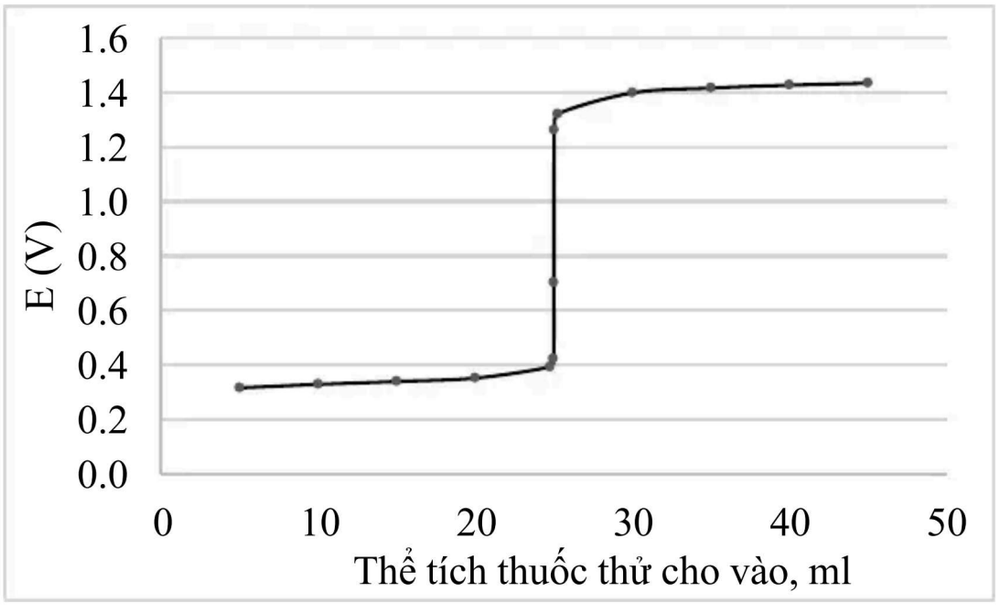
$$E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 1,44 - 0,0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Các kết quả tính toán được trình bày ở Bảng 10.2. Đường cong định phân trình bày ở Hình 10.2

Bảng 10.2: Giá trị thế oxy hóa khử tại các thời điểm chuẩn độ

% Ce^{4+} cho vào	Thể tích Ce^{4+} cho vào, ml	E (V)	Ghi chú
20	5	0,316	
40	10	0,329	
50	12,5	0,334	
60	15	0,339	
80	20	0,352	
99	24,75	0,393	
99,9	24,975	0,423	Bước nhảy thế
100	25	0,703	
100,1	25,025	1,26	

% Ce^{4+} cho vào	Thể tích Ce^{4+} cho vào, ml	E (V)	Ghi chú
101	25,25	1,32	
120	30	1.40	
140	35	1.42	
160	40	1.43	



Hình 10.2: Biểu diễn sự biến thiên thế E trong quá trình chuẩn độ

10.1.3. Chỉ thị sử dụng trong phản ứng oxy hóa – khử

Để nhận biết điểm cuối trong chuẩn độ oxy hóa - khử có thể sử dụng một số cách sau đây:

1. Phương pháp đo điện hóa học (dòng hoặc thế): phương pháp này theo dõi sự thay đổi thế (hoặc dòng) trong quá trình chuẩn độ để xác định điểm kết thúc phản ứng. Nội dung chi tiết được trình bày trong học phần Hóa phân tích công cụ.

2. Chất oxy hóa hoặc chất khử tham gia vào phản ứng chuẩn độ có màu. Ví dụ, trong phép chuẩn độ các chất khử với dung dịch kaly pemanganate ($KMnO_4$), thường không đưa chỉ thị từ ngoài vào vì chính lượng dư rất ít của ion MnO_4^- sau điểm tương đương đã làm cho cả dung dịch có màu tím hồng rõ rệt. Loại phản ứng này người ta gọi là phản ứng tự chỉ thị.

MnO_4^- + $C_2O_4^{2-}$ ⇌ Mn^{2+} + CO_2 + H_2O

Tím Không màu Không màu

3. Chất chỉ thị đặc biệt tạo với chất oxy hóa hoặc chất khử trong phản ứng chuẩn độ một màu đặc trưng. Ví dụ hồ tinh bột (HTB) trong phương pháp đo iod, HTB là chất chỉ thị để nhận ra iod khi có một lượng nhỏ iod trong dung dịch, do nó tạo được phức với I_2 và có màu xanh, hoặc dung dịch sẽ mất màu xanh khi iod bị tác dụng hết.

Hay ion SCN^- là chỉ thị trong phép chuẩn độ Fe, vì chỉ thị này tạo được với Fe^{3+} phức màu đỏ.

4. Chất chỉ thị có màu biến đổi theo thế oxy hóa – khử của hệ (chỉ thị oxy hóa khử). Đây là chỉ thị oxy hóa khử đích thực. Các chất chỉ thị oxy hóa – khử loại này là các chất không tham gia vào phản ứng chuẩn độ oxy hóa – khử, nhưng chuyển màu, là do khi thêm chỉ thị loại này vào dung dịch phân tích thì màu của chỉ thị sẽ thay đổi tùy thuộc vào thế điện hóa của dung dịch. Vì sự thay đổi màu đáp ứng với thế điện hóa nên những hợp chất này gọi chung là *chỉ thị oxy hóa – khử chuyên biệt.* Bảng 10.3 thống kê một số chỉ thị oxy hóa khử với thế chuẩn E^0 của chúng.

Dưới đây trình bày cách nhận biết điểm kết thúc của phản ứng chuẩn độ oxy hóa - khử bằng chất chỉ thị oxy hóa – khử.

Một chất chỉ thị oxy hóa khử phải đáp ứng:

Thay đổi màu tức thời và có thể càng thuận nghịch càng tốt (điều kiện này khó thực hiện được vì ít có phản ứng oxy hóa – khử nào xảy ra nhanh và thuận nghịch).

- Đủ độ nhạy: để có thể sử dụng một lượng chỉ thị nhỏ mà không kể đến sai số do lượng dung dịch chỉ thị oxy hóa hay khử đã được tiêu thụ để xác định sự thay đổi của màu sắc. Bảng 10.3 thống kê một số chỉ thị oxy hóa hay khử với thế chuẩn E^0 của chúng.

Bảng 10.3: Một số chất chỉ thị oxy hóa – khử thường gặp

STT	Chất chỉ thị	E^0	Màu dạng Oxy hóa	Màu dạng Khử	Điều kiện
1	2,2 dipiridyl (phức với Ru)	+1,33	Không màu	Vàng	Trong HNO_3 1M
2	0-nitrophenantrolin+$FeSO_4$	+1,25	Xanh nhạt	Đỏ	Trong H_2SO_4 1N

STT	Chất chỉ thị	E^0	Màu dạng Oxy hóa	Màu dạng Khử	Điều kiện
3	2,2 dipiridyl (phức với Fe^{2+})	+1,14	Xanh nhạt	Đỏ	Trong H_2SO_4 1N
4	Xylenol xanh BC	+1,09	Đỏ	Vàng	1% trong etanol
5	Acid phenylantranilic	+1,08	Tím đỏ	Không màu	0,1 g chỉ thị trong 100 ml Na_2CO_3 0,2% đun nóng
6	Feroin	+1,06	Xanh nhạt	Đỏ	1,63 g chỉ thị + 0,7 g $FeSO_4$ trong 100 ml nước
7	p-Nitrophenylamin	+1,06	Tím	Không màu	1% trong etanol 96%
8	Natri diphenylaminsunfonate	+0,84	Tím	Không màu	0,1% trong nước
9	Diphenylamin	+0,76	Xanh tím	Không màu	0,1% trong H_2SO_4 đun nóng
10	Metylen xanh	+0,36	Xanh da trời	Không màu	0,2 g chỉ thị trong 100 ml nước

Để chọn chỉ thị cho một phép chuẩn độ, chỉ thị sẽ chọn thường có thế chuẩn gần với thế chuẩn tại điểm tương đương của phản ứng oxy hóa – khử.

Khoảng đổi màu của chỉ thị oxy hóa – khử:

Ta có thể biểu diễn tổng quát loại chỉ thị oxy hóa khử này dưới dạng Ind_{ox} (chỉ thị dạng oxy hóa), Ind_{kh} (chỉ thị dạng khử) và phản ứng oxy hóa khử của chỉ thị là phản ứng thuận nghịch:

$$Ind_{ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{kh}$$

Ind_{ox} có màu khác với màu dạng Ind_{kh}. Màu của dung dịch chuẩn độ khi có chỉ thị oxy hóa khử phụ thuộc tỷ số nồng độ của hai dạng $[Ind_{ox}]/[Ind_{kh}]$ mà tỷ số này phụ thuộc vào phương trình Nernst:

$$E = E^0_{Ind} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Ind_{kh}]}{[Ind_{ox}]}$$

Nếu cường độ màu của hai dạng xấp xỉ như nhau thì thực tế khoảng chuyển màu của chất chỉ thị nằm trong khu vực có tỷ số nồng độ $[Ind_{ox}]/[Ind_{kh}]$ dao động từ 1/10 đến 10 tức là trong phạm vi đó mắt thường chúng ta rất khó phân biệt.

Như vậy, khoảng đổi màu của chỉ thị nằm trong giới hạn:

$$E \text{ đổi màu} \approx E^0_{Ind} \pm \frac{0,059}{n}$$

Hay khoảng giới hạn $E^0 - 0,059/n \leq E \leq E^0 + 0,059/n$ gọi là khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxy hóa khử.

Vậy khoảng đổi màu của chất chỉ thị oxy hóa khử là khoảng giá trị điện thế E mà trong khoảng đó khi E của dung dịch thay đổi thì màu của chất chỉ thị thay đổi (mắt ta có thể nhận thấy được).

Vì giá trị $\pm 0,059/n$ rất nhỏ nên khoảng đổi màu thực tế dao động rất gần với E^0 của chất chỉ thị, cho nên thường người ta chỉ quan tâm đến giá trị E^0 của chỉ thị.

Ví dụ: Chỉ thị diphenylamin là chất chỉ thị oxy hóa khử

$$Ind_{ox} + 2e \rightleftharpoons Ind_{kh} \qquad E^0 = 0,76V$$

Tím không màu

- Khoảng đổi màu sẽ là: $0,76 \pm \frac{0,059}{2}$ điều đó có nghĩa là khi $E > 0,79$ dung dịch có màu tím. Điều kiện để chọn chỉ thị oxy hóa khử cho phép chuẩn độ oxy hóa khử là:

- Khoảng thế chuyển màu của chỉ thị nằm trong bước nhảy thế.

- Hoặc ít nhất một dạng màu của chỉ thị phải nằm trong bước nhảy thế.

Chất chỉ thị oxy hóa khử thường có nhược điểm là khi pH của dung dịch thay đổi, thì giá trị E thay đổi và chỉ thị sẽ đổi màu. Mặt khác, sự thay đổi màu ở một số chỉ thị xảy ra chậm và thường là tạo nên những hợp chất trung gian.

10.2. PHÂN LOẠI CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXY HÓA KHỬ

Trong phương pháp chuẩn độ acid base, thường có thể thay acid (hay base) mạnh này để định lượng một base (hay acid) khác. Nhưng trong chuẩn độ oxy hóa khử, vì điện thế của các cặp oxy hóa khử rất khác

nhau, mỗi cặp khi phản ứng lại đòi hỏi một điều kiện nhất định. Do vậy, không thể thay thế tùy tiện chất oxy hóa (hoặc chất khử) này bằng một chất oxy hóa khác tương đương về mặt điện thế oxy hóa khử.

Mặc dù các phản ứng oxy hóa khử là rất phong phú nhưng do những yêu cầu nghiêm ngặt của các phản ứng dùng trong phương pháp phân tích thể tích, nên trong phương pháp định lượng oxy hóa khử chỉ dùng hạn chế một số thuốc thử. Căn cứ vào thuốc thử đã dùng mà ngườ i ta phân loại thành các phương pháp cụ thể với tên gọi theo thuốc thử đó. Thông thường có các phương pháp sau: phương pháp pemanganate, phương pháp dicromate, phương pháp iod, phương pháp brommate, phương pháp brom, phương pháp đo đồng, phương pháp nitrit.

10.2.1. Phương pháp pemanganate

Là phương pháp định lượng dựa trên tác dụng oxy hóa của dung dịch $KMnO_4$ ở cả trong môi trường acid, trung tính và kiềm. Phương pháp này cho phép xác định nhiều chất khử vô cơ và hữu cơ hoặc có thể xác định các chất oxy hóa bằng phương pháp gián tiếp.

Phương pháp pemanganate, dùng $KMnO_4$ làm chất chuẩn, thường thực hiện không cần chỉ thị.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Tính chất oxy hóa của pemanganate: là chất oxy hóa mạnh. Sản phẩm của sự oxy hóa phụ thuộc vào môi trường.

Trong môi trường acid mạnh: ion MnO_4^- bị khử thành Mn^{2+}không màu.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \quad \rightleftharpoons \quad Mn^{2+} + 4H_2O$$

(Màu hồng) (Không màu)

Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn: $E^0 = 1,51$ V

- Trong môi trường trung tính: Ion MnO_4^- bị khử thành Mn^{4+} (MnO_2)

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$$

Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn: $E^0 = 0,588$ V

- Trong môi trường base kiềm: Ion MnO_4^- bị khử thành MnO_4^{2-}

$$MnO_4^- + 1e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$$

Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn: $E_0 = 0,564$ V

Bởi vì trong phản ứng khử ion MnO_4^- có khả năng trao đổi với một số lớn electron ($n \leq 5e$) nên phản ứng khử ion MnO_4^- thường trải qua các

giai đoạn trung gian: Mn(VI), Mn(IV), Mn(III), Mn(II). Trong đó dạng Mn(III) là chất oxy hóa rất mạnh nhưng trạng thái này không bền.

Thế oxy hóa khử của cặp MnO_4^-/Mn^{2+}(tro ng môi trường acid) lớn hơn thế oxy hóa khử của cặp MnO_4^-/MnO_2 và MnO_4^-/MnO_4^{2+} rất nhiều. Mặt khác, sản phẩm oxy hóa trong môi trường acid là không màu nên dễ xác định điểm cuối chuẩn độ. Do vậy, trong thực tế, thường định lượng các chất khử bằng dung dịch $KMnO_4$ trong môi trường acid, với chỉ thị chính là giọt dư dung dịch chuẩn $KMnO_4$.

❖ Điều chế dung dịch $KMnO_4$

Dung dịch $KMNO_4$ đặc, tinh khiết có độ bền khá cao nhưng dung dịch loãng lại có độ bền thấp.

Do $KMnO_4$ là chất oxy hóa mạnh nên quá trình bảo quản phải hết sức cẩn thận, tránh bụi bặm, tránh ánh sáng, đặc biệt tránh sự có mặt của Mn^{2+}và MnO_2.

Vì những lý do đó nên dung dịch $KMnO_4$ tiêu chuẩn cần phải đòi hỏi thực hiện đúng các thao tác như sau:

- Không pha chế dung dịch từ lượng cân chính xác vì ngay cả $KMnO_4$ nói là nguyên chất cũng chứa lượng vết MnO_2 là chất xúc tác cho quá trình phân huỷ MnO_4^-. Mặt khác trong nước cất bao giờ cũng có các chất khử có thể khử ion MnO_4^- thành MnO_2.

- Pha chế dung dịch có nồng độ gần đúng đi từ lượng cân bằng cách hòa tan $KMnO_4$vào H_2O, đun sôi dung dịch một thời gian sau đó làm lạnh và lọc hết vết MnO_2 (bằng phễu thuỷ tinh, hoặc phễu cát) rồi bảo quản dung dịch trong bình thuỷ tinh màu nâu nút nhám.

- Chuẩn hóa dung dịch $KMnO_4$ bằng các chất gốc: $Na_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4.2H_2O$ và một số chất khác. Thường chỉ thị là lượng dư rất bé $KMnO_4$ sau điểm tương đương.

Quá trình chuẩn độ cần chú ý một số nguyên nhân sau đây dễ dẫn đến sai số:

- Sự oxy hóa cảm ứng ion $C_2O_4^{2-}$ bởi không khí.

$$C_2O_4^{2-} + O_2 + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O + 2CO_2$$

(tuy nhiên do H_2O_2 cũng là chất khử nó sẽ bị MnO_4^-oxy hóa nên cũng bị tiêu thụ một số đương lượng gam MnO_4^- như $C_2O_4^{2-}$ nếu không có sự phân huỷ H_2O_2)

- Sự phân huỷ chậm $KMnO_4$ xảy ra khi đun nóng.

- Sự có mặt của HCl bị oxy hóa cảm ứng bởi ion MnO_4.

Một số ứng dụng: Nói chung phương pháp pemanganate được dùng để định lượng các chất khử, như:

+ Định lượng Fe^{2+}: Fe có trong tự nhiên thường tồn tại dạng Fe(III) hoặc Fe(II). Khi chuyển vào dung dịch thì sắt ở dưới dạng Fe^{3+} hoặc Fe^{2+} hoặc có mặt đồng thời cả Fe^{3+} và Fe^{2+}, vì vậy phải khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} rồi chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$.

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Để khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} có thể dùng kim loại đặc biệt thường dùng như $SnCl_2$, vì trong dung dịch nóng $SnCl_2$ khử hoàn toàn Fe^{3+} thành Fe^{2+}.

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Cần phải dùng dư $SnCl_2$ để khử hoàn toàn Fe^{3+} nên lượng dư $SnCl_2$ được oxy hóa bằng $HgCl_2$.

$$SnCl_2 + HgCl_2 \rightleftharpoons SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

Tuy nhiên,cần tránh dùng dư nhiều $SnCl_2$ vì nó có khả năng khử tiếp Hg_2Cl_2 thành Hg kim loại là chất phản ứng mạnh với MnO_4^-.

Trong phản ứng chuẩn độ Fe^{2+} bằng dung dịch MnO_4^- người ta dùng H_2SO_4 và có mặt chất bảo vệ gồm $MnSO_4 + H_2SO_4 + H_3PO_4$.

+ Định lượng H_2O_2.

Trong dung dịch acid, H_2O_2 khử MnO_4^-

$$5H_2O_2 + 2\ MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Phản ứng xảy ra cũng có giai đoạn cảm ứng tương tự như phản ứng giữa MnO_4^- với $C_2O_4^{2-}$.

+ Định lượng nitrit: ion NO_2^- không tác dụng với MnO_4^- trong dung dịch trung tính hoặc kiềm. Chỉ trong dung dịch acid, đun nóng nó bị oxy hóa hoàn toàn.

$$5NO_2^- + 2\ MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5NO_3^- 2Mn^{2+} + 5O_2 + 3H_2O$$

Do môi trường acid có khả năng tạo HNO_2 dễ bay hơi nên quá trình chuẩn độ sẽ thu được kết quả thấp và vì vậy phép tính thường có thể thực hành theo hai cách:

- Thêm chính xác từ từ dung dịch NO_2^- từ burette vào dung dịch MnO_4^- đã được oxy hóa cho đến khi mất màu dung dịch $KMnO_4$.

Tốt hơn hết là cho dư dung dịch $KMnO_4$ vào dung dịch NO_2^- và sau đó chuẩn độ lượng dư $KMnO_4$ bằng phương pháp iod.

10.2.2. Phương pháp iod

10.2.2.1. Đặc điểm của phương pháp iod

Iod tự do cũng giống như các halogen khác có khả năng lấy electron của những chất dễ nhường (chất khử) và do đó nó là chất oxy hóa. Ion I^- dễ nhường electron cho những chất có khả năng nhận electron (chất oxy hóa), do đó nó là chất khử.

Cơ sở của phương pháp phân tích thể tích theo phương pháp iod là các quá trình oxy hóa khử biến đổi iod tự do thành ion I^- và ngược lại.

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$

Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn $E^0 = 0,54V$ (ở vào khoảng giữa của bảng thế oxy hóa khử tiêu chuẩn)

- Những chất có $E^0 < 0,54V$ có thể bị oxy hóa bởi I_2 tự do.

- Những chất có $E^0 > 0,54V$ có thể bị khử bởi I^-.

Điều này cho phép sử dụng cả hai tính chất oxy, khử của cặp $I_2/2I$- trong phân tích thể tích. Trong phương pháp iod, dung dịch I_2 (thực chất là I_3^-) hoặc dung dịch I^- được làm dung dịch chuẩn để tiến hành chuẩn độ trực tiếp hay gián tiếp các chất khử và chất oxy hóa.

Trong phương pháp này có một chất hỗ trợ quan trọng là natri thiosunfate (Na_2SO_3), chỉ thị dùng trong phương pháp này là hồ tinh bột.

Do vậy, trong phương pháp iod phản ứng quan trọng nhất là phản ứng giữa iod và $Na_2S_2O_3$.

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Xác định chất khử:

Có thể xác định trực tiếp các chất khử bằng cách tác dụng với I_2. Nhận ra điểm tương đương bằng cách dùng hồ tinh bột, iod dư sẽ tạo với hồ tinh bột một chất có màu xanh đậm. Cần phải điều chế dung dịch tiêu chuẩn I_2 bằng cách hòa tan I_2 rắn trong dung dịch KI và như vậy dung dịch I_2 tồn tại dạng phức I_3^-.

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$$

Ví dụ định lượng asen. Phương pháp này dựa trên việc chuẩn độ dung dịch asen(III) bằng iod với chỉ thị hồ tinh bột. Phản ứng tiến hành trong môi trường pH từ 4 – 9 thường dùng $NaHCO_3$.

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

Vì hầu hết các phản ứng giữa I_2 với các chất khử xảy ra chậm nên phải tiến hành chuẩn độ chuẩn độ ngược để xác định các chất khử.

Nguyên tắc:

$Kh_1 + I_2$ (dư chính xác) $\rightleftharpoons Ox_1 + 2I^-$

I_2(dư) + 2 $S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Phép chuẩn độtr ực tiếp được dùng để định lượng các chất khửcó thếnh ỏ hơn so với thếc ủa $E^0_{I_2/2I^-}$.

Xác định chất oxy hóa:

Thường dùng phương pháp thế để xác định các chất oxy hóa bằng phương pháp iod: Cho thừa KI vào chất oxy hóa cần định lượng ở môi trường acid, phản ứng sẽ giải phóng ra một lượng tương đương I_2. Lượng I_2 giải phóng ra được định lượng bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$.

$Ox_1 + 2I^-$ (dư) $\rightleftharpoons Kh_1 + I_2$

I_2(tạo ra) + 2 $S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Ví dụ định lượng Cu^{2+}: cho Cu^{2+} phản ứng với I^- dư. Phản ứng xảy ra thành I_2 và sau đó chuẩn độ I_2 bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$. Phản ứng xảy ra:

$2Cu^{2+} + 1e \rightleftharpoons Cu^+$

$2I^- - 2e \rightleftharpoons I_2$

$2Cu^+ + I^- \rightleftharpoons CuI$

$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$

$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2CuI \downarrow$ K = $10^{10,7}$

Hằng số cân bằng lớn, phản ứng thực tế xảy ra hoàn toàn. Một số yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng:

Độ acid: Nếu pH > 4 thì Cu^{2+} có khả năng tạo phức hydroxo, phản ứng xảy ra chậm, điểm cuối chuẩn độ không rõ, nếu pH < 5 thì xảy ra sự oxy hóa ion I^- bởi oxy không khí. Điều kiện pH tối ưu là 3.

- Kết tủa CuI có khả năng hấp thụ I_2 trên bề mặt, làm cho phản ứng của I_2 với $Na_2S_2O_3$ khó khăn và làm kết tủa có màu thẫm khó xác định điểm tương đương. Để hạn chế khả năng hấp thụ của CuI người ta đã cho thêm KSCN vào dung dịch chuẩn độ.

Xác định các acid:

Ngoài định lượng các chất oxy hóa và các chất khử, đôi khi còn dùng phương pháp iod để xác định acid. Nguyên tắc định lượng dựa trên phản ứng:

$IO^{3-} + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$

Phản ứng tiêu thụ H^+ và giải phóng một lượng tương đương I_2. Định lượng I_2 bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ từ đó có thể suy ra lượng acid tham gia phản ứng.

10.2.2.2. Điều kiện tiến hành bằng phương pháp iod

(1) Phương pháp iod thường được tiến hành ở điều kiện thường, nhiệt độ thấp, vì khi nhiệt độ tăng, I_2 có thể bị thăng hoa và độ nhạy của hồ tinh bột giảm.

(2) Khi định lượng trực tiếp với I_2 cần thực hiện trong môi trường trung tính hoặc acid yếu. Ở môi trường kiềm mạnh và carbonate kim loại kiềm sẽ xảy ra phản ứng:

$$I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons OI^- + I^- + H_2O$$

Trong môi trường acid mạnh xảy ra phản ứng:

$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HS_2O_3^-$$

$$HS_2O_3^- \rightarrow HSO_3^- + S\downarrow$$

(3) Nếu cần môi trường kiềm yếu có thể dùng $NaHCO_3$, không nên dùng NH_4OH vì có thể tạo thành I_3N là chất dễ gây nổ.

(4) Khi chuẩn độ I_2 bằng $Na_2S_2O_3$ cần phải cho hồ tinh bột vào lúc gần kết thúc định phân (tức là khi đó còn rất ít iod trong dung dịch, dung dịch có màu vàng nhạt). Nếu làm ngược lại, hồ tinh bột sẽ hấp phụ một phần I_2 và nhả ra I_2 rất chậm. Mặt khác, hồ tinh bột còn có thể khử được một vài chất oxy hóa mạnh. Do đó định lượng sẽ có sai số dương lớn.

(5) Khi định lượng các chất oxy hóa bằng phương pháp iod, cần phải cho thừa KI để phản ứng giữa KI với chất oxy hóa xảy ra hoàn toàn. Mặt khác I_2 đã giải phóng sẽ dễ dàng hòa tan vào dung dịch nước có dư KI.

(6) Hỗn hợp định lượng cần hạn chế ánh sáng chiếu vào vì ánh sáng làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa I_2 bởi oxy không khí:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 2H_2O$$

Để xác định độ chuẩn của dung dịch I_2 người ta tiến hành chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột.

10.2.3. Phương pháp dicromate

Phương pháp này dùng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ làm dung dịch tiêu chuẩn để oxy hóa các chất khử và kể cả các chất oxy hóa.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \text{ với } E^0 = 1{,}35 \text{ V (ở pH = 0)}$$

Nói chung phương pháp này gần giống với phương pháp pemanganate nhưng nó có một số ưu điểm: dung dịch tiêu chuẩn có thể được pha chế từ lượng cân chính xác, dung dịch sau khi pha chế bền theo thời gian, có thể tiến hành chuẩn độ trong môi trường HCl trong khi không thể thực hiện đối với phương pháp pemanganate. Nhược điểm của phương pháp này là do tính chất oxy hóa của $K_2Cr_2O_7$ yếu hơn $KMnO_4$ nên tốc độ phản ứng xảy ra có phần chậm hơn và chỉ thị phải đưa từ ngoài vào.

Dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ rất bền, phản ứng chuẩn độ có thể tiến hành trong môi trường acid: H_2SO_4, $HClO_4$ loãng và HCl (với điều kiện nồng độ HCl dưới 3,5M, vì nếu HCl đặc hơn nhất là khi đun nóng có thể giải phóng Cl_2). Khi chuẩn độ với dicromate có thể dùng các chỉ thị oxy hóa khử như: diphenylamin, diphenylbenzidin, tốt hơn cả là natri diphenyl sunfonate.

$K_2Cr_2O_7$ đáp ứng đầy đủ yêu cầu của chất gốc vì vậy có thể pha chế dung dịch tiêu chuẩn đi từ lượng cân chính xác.

Dicromate được dùng để chuẩn độ nhiều chất khử như Fe^{2+}, muối iodide, có thể định lượng Ba^{2+}, Pb^{2+} theo phương pháp gián tiếp. Trong đó, quan trọng nhất là chuẩn độ Fe^{2+}.

Việc dùng Fe(II) có nhiều thuận lợi chẳng hạn: Khi cần chuẩn độ các chất oxy hóa thì người ta cho lượng dư chính xác Fe(II) sau đó chuẩn độ ngược Fe(II) dư bằng $K_2Cr_2O_7$, còn để định lượng các chất khử thì cho muối Fe(III) dư vào và sau đó chuẩn độ Fe(II) tạo ra bằng dung dịch $K_2Cr_2O_7$. Hoặc chất khử phản ứng chậm với Fe(III) thì có thể thêm dư $K_2Cr_2O_7$ rồi chuẩn độ ngược lượng $K_2Cr_2O_7$ bằng Fe(II).

Ví dụ, để định lượng ethanol bằng cách cho tác dụng với lượng dư chính xác $K_2Cr_2O_7$ (trong môi trường acid và đun nóng), khi đó xảy ra phản ứng:

$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16\ H^+ \rightleftharpoons 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

Sau đó định lượng $K_2Cr_2O_7$ dư bằng Fe^{2+} với chỉ thị natri diphenyl sunfonate. Trong kiểm nghiệm độc chất, đã cải tiến định lượng rượu theo 2 phương pháp sau:

- Phương pháp Nicloux: Oxy hóa rượu bằng lượng dư chính xác $K_2Cr_2O_7$ ở 45^0C (trong môi trường H_2SO_4). Sau đó chuẩn độ $K_2Cr_2O_7$ dư bằng cách cho thừa chính xác Fe^{2+}, định lượng Fe^{2+} dư bằng dung dịch chuẩn $KMnO_4$.

- Phương pháp Cordebard: Oxy hóa rượu bằng lượng dư chính xác $K_2Cr_2O_7$ (trong môi trường HNO_3). Sau đó chuẩn độ $K_2Cr_2O_7$ dư bằng phép đo iod.

Ưu điểm của phương pháp dicromate là mặc dù phản ứng có sự thay đổi lớn số electron nhưng không qua nhiều giai đoạn và đặc biệt là không có sự oxy hóa cảm ứng với ion Cl^- nên phản ứng có thể tiến hành trong môi trường HCl.

Ngoài ba phương pháp nêu trên còn có các phương pháp khác như phương pháp xeri (dùng dung dịch $Ce(SO_4)_2$ làm c hất oxy hóa), phương pháp bromate, phương pháp vanadate,…

CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

10.1. Chuẩn độ 100,0ml dung dịch Ce^{4+} 0,0100 M trong $HClO_4$ 1 M bằng Cu^{+} 0,0400 M tạo thành Ce^{3+} và Cu^{2+}. Tính E tại các thời điểm thể tích Cu^{+} thêm vào là: 1,00; 12,5; 24,4; 25,5; 25,5; 30,0 và 50,0 ml.

10.2. Chuẩn độ 25,00 ml dung dịch Fe^{2+} 0,050 N bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,0200 M, $[H^+] = 10^{-2}$ M.

a. Tính $V_{tđ}$

b. Tính sai số chỉ thị và thế của dung dịch khi thêm vào dung dịch chuẩn độ 12,30 ml; 12,50 ml; 12,70 ml.

10.3. Định phân 50,00 ml dung dịch H_2O_2 0,0600 M bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,0200 M trong môi trường acid H_2SO_4 (duy trì nồng độ H^+ 1 M trong suốt quá trình chuẩn độ). Giả sử lượng O_2 tạo thành hòa tan hoàn toàn trong dung dịch.

$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

a. Tính thế của dung dịch tại các thời điểm: thêm 50,00 ml MnO_4^-, khi cho 99,9%; 100% và 100,1% lượng thuốc thử MnO_4^- cần thiết.

b. Chọn 01 chỉ thị oxy - hóa khử phù hợp cho trường hợp định phân trên với sai số chỉ thị trong khoảng ±0,1%.

10.4.a. $KMnO_4$ không phải là chất gốc. Để sử dụng làm dung dịch chuẩn trong phương pháp pemanganate, dung dịch $KMnO_4$ sẽ được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn acid oxalic. Theo phản ứng chuẩn độ sau:

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

Thêm dung dịch $KMnO_4$ cần chuẩn vào 25,00 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,0100 M, dung dịch chuyển từ không màu sang màu tím nhạt cần tiêu tốn 50,00 ml dung dịch $KMnO_4$. Tính toán nồng độ C_N và C_M của dung dịch $KMnO_4$.

b. Sử dụng dung dịch $KMnO_4$ trên để định phân 100,0 ml dung dịch Fe^{2+} 0,0500 N trong môi trường H_2SO_4 1,0 M. Tính E_{td} và bước nhảy định phân tương ứng với chuẩn độ thiếu và dư 0,1% dung dịch $KMnO_4$.

10.5. Tính thế của dung dịch tại điểm tương đương và khi thiếu, thừa 1% lượng thuốc thử của phép chuẩn độ 60,00 ml dung dịch Sn^{2+} 0,1000 N bằng $Cr_2O_7^{2-}$ 0,1200 N trong môi trường acid H_2SO_4 (duy trì nồng độ H^+ 1 M trong suốt quá trình chuẩn độ).

10.6. Định phân 50,00 ml dung dịch U^{4+} 0,02500 M bằng dung dịch Ce^{4+} 0,1000 M trong môi trường acid, nồng độ H^+ được giữ không đổi 1 M.

a. Viết phản ứng chuẩn độ.

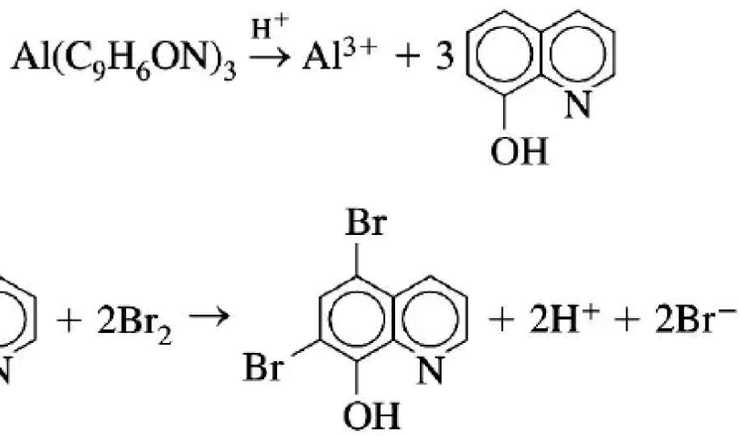
b. Tính thế của dung dịch tại các thời điểm: thêm 5,00 ml Ce^{4+}, thiếu 1% lượng thuốc thử, dư 1% lượng thuốc thử và tại điểm tương đương.

c. Từ đó hãy đề nghị một chỉ thị oxy- hóa khử phù hợp nhất cho trường hợp định phân trên với sai số chỉ thị là ±1%. Biết $E^0(Ce^{4+}/Ce^{3+})$= 1,44 V; $E^0(UO_2^{2+},H^+/U^{4+})$ = 0,334 V.

10.7. $KBrO_3$ là chất chuẩn đầu dùng điều chế Br_2 trong dung dịch acid theo phản ứng:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \leftrightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O$$

Br_2 có khả năng phản ứng với nhiều hợp chất hữu cơ không no, trong đó có 8-hydroxyquinoline (oxine) và được sử dụng trong định lượng Al^{3+}. Một mẫu phân tích được xử lý bằng 8-hydroxyquinoline (oxine) tại pH = 5 để chuyển hoàn toàn Al^{3+} thành kết tủa aluminium oxinate, $Al(C_9H_6ON)_3$. Rửa sạch và hòa tan kết tủa trong acid HCl chứa lượng dư KBr và chuẩn độ bằng 25,00 ml dung dịch $KBrO_3$ 0,02000 M. Các phản ứng xảy ra như sau:



Lượng Br_2 tạo thành bị khử với KI dư, chuyển thành I_3^-. Chuẩn độ I_3^- cần 8,83 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,05113 M với chỉ thị hồ tinh bột. Tính khối lượng Al (mg) trong mẫu phân tích.

10.8. Xác định nồng độ dung dịch H_2S bằng cách thêm từ từ 25,00 ml dung dịch H_2S vào 25,00 ml dung dịch I_3^- 0,01044 M (phản ứng tạo kết tủa S). Lượng I_3^- dư được chuẩn độ với 14,44 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột. Tính nồng độ mol của dung dịch H_2S. Chỉ thị hồ tinh bột nên thêm vào ngay từ ban đầu hay gần tới điểm tương đương?

10.9. Người ta chế hóa 0,2000 g quặng có chứa MnO_2 với một lượng dư hỗn hợp $H_2C_2O_4$ và H_2SO_4. Lượng acid oxalic đã lấy là 25,00 ml và để chuẩn độ lượng acid oxalic dư cần 20,00 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,02 N. Tính thành phần phần trăm mangan trong quặng, biết rằng muốn chuẩn độ 25,00 ml dung dịch $H_2C_2O_4$ cần 45,00ml dung dịch $KMnO_4$ 0,02 N.

10.10. Xác định Fe bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử thường được ứng dụng nhiều trong phân tích thực phẩm, môi trường. Mẫu thịt bò nặng 0,1567 g được xử lý mẫu thích hợp, thu được 100,0 ml dung dịch chứa Fe^{2+}. Định phân dung dịch Fe^{2+} trên bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,05000 N, trong môi t rường acid H_2SO_4 1M. Thể tích dung dịch $KMnO_4$ cần tiêu tốn là 20,75 ml. Tính phần trăm Fe có trong mẫu thịt bò (%).

10.11. Hàm lượng nitrit (NO_2^-) có thể xác định bằng kỹ thuật chuẩn độ ngược như sau:

Hòa tan hỗn hợp gồm 4,030 g chất rắn chứa $NaNO_2$ (M= 68,995) và $NaNO_3$ bằng nước cất, định mức thành 500,0 ml. Lấy 25,00 ml dung dịch này, chuẩn độ với 50,00 ml dung dịch Ce^{4+} 0,1186 M trong acid mạnh. Lượng Ce^{4+} dư được chuẩn độ bằng 31,13 ml dung dịch Fe^{2+} 0,04289 M. Tính phần trăm khối lượng $NaNO_2$ trong mẫu chất rắn.

10.12. Phản ứng của hydroxylamine (H_2NOH) với lượng dư Fe^{3+} như sau:

$$2H_2NOH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O\,(g) + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O$$

Tính nồng độ mol của dung dịch H_2NOH biết rằng 25,00 ml dung dịch Fe^{2+} tạo thành phản ứng vừa đủ với 14,48 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,01 528 trong môi trường acid.

10.13. Chất gốc As_4O_6 được sử dụng để xác định nồng độ chất oxy hóa MnO_4^- theo nguyên tắc: As_4O_6 được hòa tan trong dung dịch kiềm và chuẩn độ MnO_4^- trong môi trường acid.

Phản ứng xảy ra như sau:

$$As_4O_6 + 8OH^- \rightleftharpoons 4HAsO_3^{2-} + 2H_2O$$

$$HAsO_3^{2} + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3$$

$$5H_3AsO_3 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

a. Tính nồng độ gần đúng của dung dịch $KMnO_4$ (M=158,034) điều chế bằng cách hòa tan hoàn toàn 3,214 g $KMnO_4$ trong 1,00 lít nước.

b. Tính toán khối lượng As_4O_6(M = 395,68) lý thuyết cần để phản ứng với 25,00 ml dung dịch $KMnO_4$ (điều chế trong câu a).

c. Trên thực tế, để phản ứng với 29,95 ml dung dịch $KMnO_4$ trên thì cần 0,1468 g As_4O_6. Tính nồng độ mol của dung dịch $KMnO_4$.

10.14. Cân chính xác 0,6935g mẫu thuốc mỡ kẽm oxide, đun nóng đỏ để phân hủy hết chất hữu cơ. Cặn khô thu được hòa tan trong H_2SO_4 loãng, sau đó thêm nước và kết tủa hoàn toàn dưới dạng ZnC_2O_4. Hòa tan kết tủa thu được bằng H_2SO_4 loãng và đem chuẩn độ bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,1042 N hết 32,64 ml. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và tính %ZnO trong mẫu.

ĐÁP SỐ BÀI TẬP

CHƯƠNG 1

1.3.

- Xác định đối tượng phân tích
- Lựa chọn quy trình phân tích phù hợp
- Thu thập mẫu đại diện
- Xử lý mẫu: chuyển mẫu đại diện thành mẫu phù hợp cho phương phân tích. Ví dụ, chuyển mẫu dạng rắn thành mẫu lỏng. Trong nhiều trường hợp, cần làm giàu hoặc pha loãng nồng độ chất phân tích hoặc loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng.
- Tiến hành phân tích: Đo đạc lặp lại nhiều lần.
- Tính toán kết quả, dự đoán sự không chắc chắn của kết quả đo
- Đánh giá kết quả: Dựa trên kết quả phân tích, xác định những bước tiếp theo có thể cần thực hiện

1.4.

Phương pháp A, kết quả xác định I^- bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của Mn^{2+} (trong nền mẫu). Nồng độ Mn^{2+} trong nước khoáng càng lớn thì nồng độ I^- xác định được càng lớn.

Phương pháp B, đã loại bỏ được sự ảnh hưởng của nền mẫu, vì vậy nồng độ I^- thấp và không phụ thuộc với sự thêm vào Mn^{2+}. Điều này cho thấy, sự có mặt của Mn^{2+} trong mẫu nước khoáng là nguyên nhân dẫn tới kết quả xác định I^- trong phương pháp A cao hơn phương pháp B.

1.5.

Phương pháp ướt

Phương pháp Hóa học

Phân tích thô

Phân tích đa lượng

CHƯƠNG 2

2.2. a. 1,087 b. $8{,}197.10^{-4}$ c. 0,01 d. 0,07

e. 4,69 f. 0,08 1,5

2.3. a. 5,16 b. 10,848 c. 9,924 d. 0.0492

e. 0,0204 f. 0,0121 g. 0,0428

2.4. Lấy 5,0 ml acid acetic 17 M và 12,0 g natri acetat. Hòa tan natri acetat vào nước, thêm 5 ml acid acetic, pha loãng đến 500,0 ml, lắc đều.

2.5. a. 6,8g b. 1,5 ml c. 7,1g

2.6. 113,043g

2.7. 8,58 lít

2.8. 32,6 lít

2.9. $4{,}4.10^{-3}$M; $6{,}7.10^{-3}$ M

2.10. $5{,}77.10^{4}$M

2.11. a. $1{,}04.10^{-2}$M b. $3{,}12.10^{-2}$ M

c. $7{,}8.10^{-1}$mmol d. 407 ppm

CHƯƠNG III

3.3. Độ lệch chuẩn mẫu càng nhỏ thì độ đúng càng cao. Không có mối liên hệ giữa độ chính xác và độ lệch chuẩn mẫu. Phép xử lý thống kê mà chúng ta tìm hiểu trong chương đều liên quan tới độ đúng chứ không phải độ chính xác.

3.5. 2,7010 có 5 CSCN

0,04720 có 4 CSCN

1,50 có 3 CSCN

1,105 có 4 CSCN

0,007 có 1 CSCN

3.6. Làm tròn

a. 3,219 b. 3,247 c.0,156 d. 2,1 e. 2,01

3.7. a. 0,652 b. 4,9 c. 53 d. 0,1

3.8. a. $1{,}021+2{,}69=3{,}71$

b. $12{,}3 - 1{,}63 = 10{,}7$

c. $4{,}31\times9{,}2 = 4{,}0.10^{1}$

d. $0{,}0602 \div (2{,}113.10^{4}) = 2{,}85.10^{-6}$

e. $\log(4{,}218.10^{12}) = 12{,}6251$

f. $\text{antilog}(-3{,}22) = 6{,}0.10^{-4}$

g. $10^{2{,}384} = 2{,}42.10^{2}$

3.9.

$\mu = \bar{x} \pm \varepsilon$; t = 2,447; n = 7

$\varepsilon = \frac{t_s}{\sqrt{n}} = \frac{2{,}447(0{,}051)}{\sqrt{7}} = 0{,}047g$

$\mu = 3{,}17 \pm 0{,}047$

3.10.

$\bar{x}_A = 86{,}83\%$; $s_A = 0{,}32$

$\bar{x}_B = 82{,}71\%$; $s_B = 2{,}16$

Đặt:

H_0: $s_A^2 = s_B^2$

H_A: $s_A^2 \neq s_B^2$

Sử dụng t-test

$t_{exp} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B})}} = \frac{|86{,}83 - 822{,}71|}{\sqrt{[(\frac{(0{,}32)^2}{6}) + (\frac{(2{,}16)^2}{6})]}} = 4{,}62$

$t_{crit} = 2{,}571$

$t_{exp} > t_{crit}$ Có sự khác nhau về giá trị trung bình với mức ý nghĩa $\alpha = 0{,}05$

3.12.

a. Các số liệu theo thứ tự tăng dần:

2,514 3,039 3,048 3,049 3,067 3,079 3,049 3,102 3,109

$Q_{exp} = \frac{|X_n + X_{n-1}|}{X_{max} - X_{min}} = \frac{|3{,}039 - 2{,}541|}{3{,}109 - 2{,}514} = 0{,}882$

Ta có:

$Q_{crit} = 0{,}498$

$Q_{exp} > Q_{crit}$ →giá trị(2,514) bị loại bỏ

c. $\mu = 3{,}073 \pm 0{,}022$

d.

3.13.

$$C_A = \frac{S_{meas} - S_{reag}}{k} = \frac{24,37 - 0,96}{0,186} = 125,9 \text{ (ppm)}$$

$$S_{C_A} = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,028$$

$$\frac{S_{C_A}}{C_A} = \sqrt{\left(\frac{0,028^2}{23,41^2} + \frac{0,003^2}{0,0186^2}\right)} = 0,0162$$

$$\Delta C_A = 0,0162 \times 152,56 = \pm 2,0 \text{ (ppm)}$$

3.14.

a. V_1: bình định mức 100 ml ($\pm$0,08)

V_2: thể tích pipette 10 ml ($\pm$0,02)

V_3: bình định mức 500 ml ($\pm$0,20)

$$n = \frac{0,250}{MV_1} \times V_2 \rightarrow m = \frac{0,25}{MV_1} \times V_2 \times M = \frac{0,25\, V_2}{V_1}$$

$$\rightarrow \text{ppm} = \frac{0,25 V_2}{V_1 V_3} \times 10^6$$

ppm = 50,00 $\pm$0,11

b. Không thay đổi

3.16.

$$\bar{V} = \frac{(10,90+10,91+10,91)}{3} = 10,907\ (mL)$$

Dựa vào phân phối chuẩn Gauss

$$\varepsilon_{0,95,V-NaOH} = \frac{z x \sigma_{buret}}{\sqrt{N}} = \frac{1,96 x 0,030}{\sqrt{3}} = 0,034$$

$$V_{NaOH} = \bar{V} \pm \varepsilon_{0,95,V-NaOH} = 10,907 \pm 0,034$$

Dựa vào phân phối chuẩn Student

Với các kết quả đo V= 10,90; 10,90; 10,95 ml $\rightarrow$ s = 0,02887

$$\varepsilon_{0,95,V-NaOH} = \frac{t \times s}{\sqrt{N}} = \frac{4,30 \times 0,02887}{\sqrt{3}} = 0,072$$

$$V_{NaOH} = \bar{V} \pm \varepsilon_{0.95,V-NaOH} = 10,907 \pm 0,072$$

3.17. a. μ= 0,084 $\pm$0,012

b. μ= 0,084 $\pm$0,006

3.18.a. Giá trị 69,21 mắc sai số thô, bị loại bỏ

b. Khoảng tin cậy: 69,60 –69,67

c. Fexp < Fcrit: độ chính xác hai kết quả khác nhau không có ý nghĩa thống kê

3.19.

a. Sự khác nhau không có ý nghĩa thống kê

Sự khác nhau có ý nghĩa thống kê

3.20. Không có sự khác nhau về độ lệch chuẩn và giá trị trung bình.

CHƯƠNG 4

4.2. $9{,}4.10^{-3}$

Nếu không tính đến hệ số hoạt độ thì $[H^+] = 7{,}8.10^{-3}$

4.3. a. 4,23 b. 2,07

c. 12,78 d. 11,35

4.4. a. 9,92 b. 2,95

c. 4,56 d. 8,39

4.5. a. 1,54 b. 1,99

c. 12,07 d. 12,01

4.6. a. 2,06 b. 7,20

c. 10,62 d. 2,09

4.7. a. 2,11 b. 7,37

4.8. Trộn 442 ml Na_2CO_3 0,30 M với 558 ml dung dịch HCl 0,20M

4.9. Cân 50,3g.

4.10. $[HSO_4^-] = 0{,}034$ M $[SO_4^{2-}] = 0{,}026$ M $[H^+] = 0{,}016$ M $[Na^+] = 0{,}070$ M

4.11. Nồng độ mol của dung dịch 2-nitrophenol là:

$$C_m = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{1{,}23}{139{,}11.0{,}25} = \frac{164}{4637}(\text{mol})$$

Các quá trình xảy ra trong dung dịch

$$C_6H_5O_3N \rightarrow [C_6H_4C_3N]^{-1} + H^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Vì $K_a.C_M = 10^{-7,21}.\frac{164}{4637} = 2,2.10^{-9} \gg Kw$

→ bỏ qua phân ly của nước

$$C_6H_5O_3N \rightleftharpoons [C_6H_4C_3N]^{-1} + H^+, K_a = 10^{-7,21}$$

Ban đầu C_M 0 0

Cân bằng $C_M - x$ x x

$\rightarrow K_a = \frac{x^2}{C_M - x} \rightarrow x = 10^{-7,21}$

$\rightarrow x = 4,67.10^{-5}$

pH = 4,33

4.12. Đáp án b hoặc c, do đệm năng cao nhất

4.13.pH = 4,70

4.14.

a. $[HA^-] = 3,11.10^{-3}M$ $[H_2A] = 0,0969M$
$[A^{2-}] = 1,00.10^{-8}M$

pH = 2,51

b. $[HA^-] = 0,100M$ $[H_2A] = 1,00.10^{-3}M$
$[A^{2-}] = 1,00.10^{-10}M$

pH = 6,00

c. $[HA^-] = 3,16.10^{-4}M$ $[H_2A] = 9,99.10^{-11}M$
$[A^{2-}] = 9,97.10^{-2}M$

pH = 10,50

4.15.

	pH	$[H_2M]$	$[HM^-]$	$[M^{2-}]$
H_2M 0,100M	1,95	0,100	$1,12.10^{-2}$	$2,01x10^{-6}$
NaHM 0,100M	4,28	$3,7.10^{-3}$	0,100	$3,8\ x10^{-3}$
Na_2M 0,100M	9,35	$7,04.10^{-12}$	$2,23.10^{-5}$	0,100

4.16. pH = 11,600 [B] = 0,196M $[HB^+] = 3,99.10^{-3}$ M

$[HB_2^{2+}] = 2,15.10^{-9}$M

4.17. $[H^+] = 2{,}31.10^{-4}M$ $[H_2A] = 4{,}11.10^{-6}M$ $[A^{2-}] = 2{,}35.10^{-4}M$

$[HA^-] = 0{,}00100M$

4.18. a. pH = 6,98

b. pH = 6,96

4.19. Đặt công thức của o-cresol là HA

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad K_a$$

Ban đầu 0,010 0 0

Cân bằng $0{,}010-x$ x x

pH = 6,16 $\rightarrow x = [H^+] = 10^{-6{,}16} = 6{,}9.10^{-7}$

$$k_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{0{,}010-x} = \frac{(6{,}9.10^{-7})^2}{0{,}010-6{,}9.10^{-7}} = 4{,}8.10^{-11}$$

$$\rightarrow pk_a = -\log(4{,}8.10^{-11}) = 10{,}32$$

4.20. pH = 11,28

$[(CH_3)_2N] = 0{,}058\ M$

$[(CH_3)_3NH^+] = 1{,}9.10^{-3}M$

4.21. $pH = 10{,}95$

4.22. a. pH = 3,00 $\rightarrow \frac{[HCOO-]}{[HCOOH]} = 0{,}18$

pH = 3,744 $\rightarrow \frac{[HCOO-]}{[HCOOH]} = 1{,}00$

pH = 4,000 $\rightarrow \frac{[HCOO-]}{[HCOOH]} = 1{,}8$

4.23. a. $2{,}8.10^{-3}$

b. $2{,}8.10^{-8}$

4.24. a. NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4

b. 4,55 g Na_2HPO_4 và 2,15 g NaH_2PO_4

c. Cân 0,00500 mol Na_2HPO_4 và hòa tan trong 900 ml nước. Thêm acid HCl vào, kết hợp điều chỉnh pH bằng điện cực pH. Khi pH =7,45, dừng cho acid HCl vào và thêm nước cất tới vạch của bình định mức 1,00 lít.

4.25. a. pH = 9,07

b. (1). pH = 9,11 (ΔpH = 0,04) (2). pH = 9,02 (ΔpH = - 0,05)

4.26. Trộn 558 ml HCl 0,200 M với 442 ml Na_2CO_3 0,3 M.

4.29. a. 0,0453 M b. 2,44 mg Ag/ml c. 1,62 mg Cu $_2$O/ml

4.30.0,01032 M

4.31.a. 2,18.10 ^{9} b. 5,5.10 ^{11} c. 4,37.10 ^{12}

4.32. a. 5,33 b. 7,33 c. 8,54

4.33.a. 1,26.10 $^{-7}$M b. 4,8.10 $^{-6}$M

4.34.a. 2,7.10 $^{-10}$ b. 0,57

4.35. a. $K_f' = 0{,}041.10^{8{,}79} = 2{,}5.10^{7}$

b. $[Mg^{2+}] = 4{,}5.10^{-5}$ M

4.38.a. 1,7.10 $^{-15}$ b. 3.10 ^{80}

c. 4.10^{25} c. 6,1.10 ^{55} (trong dung dịch $H_2SO_4$1 M)

4.40. Hằng số cân bằng lgK:

a. 339 b. 13,2 d. 15,6 e. 262

4.41. Bình đựng NaF không có phản ứng

Bình đựng KBr: có Br_2 giải phóng, logK = 10,2

Bình đựng KI: có I_2 giải phóng, logK = 27,8

4.44.a. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

b. $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2(r) + 2H_2O$

c. $MnO_4^- + e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$

4.45.a. K = 7x10 ^{2}

b. K = 1,0

c.K = $[I_2(aq)] = 1{,}3.10^{-3}$M $\rightarrow$S = 0,34 g/L

CHƯƠNG V

5.1. Khi m ất 1 mg dạng cân, kết quảphân tích b ịsai l ệch:

$\propto_{Mg_2P_2O_2} = 0{,}00045\%$

$\propto_{(NH_4)_3PO_4.12MoO_3} = 0{,}000053\%$

5.2. % Mg O = $\frac{0{,}2516 \times 40{,}3 \times 250}{1{,}861 \times 222{,}55 \times 100} \times 100 = 12{,}2\%$

5.3. %Cu = 42,04% %Sn = 4% %Zn = 53,96%

5.4.% Al_2O_3= 15,61%

5.5.c. %Ca (g/100 ml nước) = 0,04038

5.6.1,248 g/L

5.7.%$CaCl_2$= 15,88%; %$Ca(NO_3)_2$= 84,12%

5.8.0,496%

CHƯƠNG VI

6.1. 0,1733 M

6.2. 0,8517 mgCO/l

6.3. 0,09151 M

6.4. 6,47%

6.5. 21,1%(w/w)

6.6. b1360,3 ppm

6.7. 0,08411 M

CHƯƠNG VII

7.1. a. 7,18 b. 8,39 c. 1,70 d. 11,30

7.2. a. 10,90 b. 3,56 c. 10,74 d. 12,07

7.3. q = –0,002%

7.4. Tại 24,95 ml, pH = 6,44

Tại 25,05 ml, pH = 9,82

Chọn chỉ thị cresol tím

7.5.

a.

V_{NaOH}(ml)	0	10	49,95	50,00	50,05	60,00
pH	2,74	3,24	6,76	7,85	8,95	11,2

b. q = –0,06%

7.6. pH = 8,4 và pH = 5,8

7.7.

V_a(ml)	0	1,00	5,00	9,00	9,90	10,00	10,10	12,00
pH	13,00	12,95	12,68	11,96	10,96	7,00	3,04	1,75

7.8.

V_b(ml)	0,00	1,00	5,00	9,00	9,90	10,00	10,10	12,00
pH	3,00	4,05	5,00	5,95	7,00	8,98	10,96	12,25

7.9.

V_b(ml)	0,00	1,00	5,00	9,00	10,00	11,00	15,00	19,00	20,00	22,00
pH	2,51	3,05	4,00	4,95	6,00	7,05	8,00	8,95	10,46	12,21

7.10.a. pH = 7,51 b. pH = 9,43 c. pH = 2,76

7.11.

V_1= 28,420 ml V_2= 48,020 ml $V_2 < 2V_1$

→ Thành phần của nước gồm OH^-và CO_3^{2-}

$$C_{N_{CO_3^{2-}}} = C_{M_{CO_3^{2-}}} = 5{,}321.10^{-3};\quad C_{CO_3^{2-},pmm} = 331{,}1$$

$$C_{N_{OH^-}} = C_{M_{OH^-}} = 2{,}395.10^{-3};\quad C_{OH^-,pmm} = 40{,}72$$

7.12.

b) % $NaHCO_3$ = 38,38 % % Na_2CO_3 = 61,62 %

c) Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch acid HCl. Chuẩn độ hai nấc với chỉ thị phenolphthalein, và methyl da cam

7.13.137,53 (mg/100 ml)

7.14. a. pH = 1,520 b. pH = 3,980 c. pH = 4,100 d. pH = 5,275

e. pH = 8,220 f. pH = 9,400

7.15. a.

V_{NaOH}(%)	0,0	10,0	50,0	99,0	99,9	100,0	100,1	101,0
pH	2,2	2,8	3,8	6,1	6,8	8,4	10,7	11,1

b. Bước nhảy: 6,7 – 10,7, chọn chỉ thị phenolphthalein

c. q = - 6,4%

7.16. a. Biện luận bỏ cân bằng của H_2O, pH = 10,95

b. pH = 9,38 c. pH = 5,34 d. pH = 2,88

7.17. a. Kỹ thuật chuẩn ngược kết hợp với thế

b. 80,45%

7.18. a.

$$\text{Protein} \xrightarrow{H2SO4,xt} ((NH4)2SO4 \xrightarrow{NaOH\ 40\%} NH3$$

$(NH_4)_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + NH_3 + H_2O$

$H_2SO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

b. H_2SO_4 đậm đặc: phá mẫu (vô cơ hóa mẫu) chuyển protein thành dạng $(NH_4)_2SO_4$

NaOH 40%: chuyển toàn bộ $(NH_4)_2SO_4$ thành một lượng tương đương NH_3

H_2SO_4 0,100 N: hấp thụ toàn bộ NH_3 thoát ra

Tashiro: chất chỉ thị giúp kiểm soát được lượng H_2SO_4 0,100 N đủ dư trong dung dịch

NaOH 0,110 N: chuẩn độ lượng H_2SO_4 0,100 N còn dư trong dung dịch

c. Kết thúc quá trình chưng cất, dung dịch trong bình tam giác có màu xanh cho thấy H_2SO_4 0,100 N không đủ dư trong dung dịch. Cần phải thêm ngay một lượng chính xác H_2SO_4 0,100 N

d.

Cách 1: Lượng H_2SO_4 0,100 N dư trong dd:

(12,20 * 0,110)/0,100 = 13,42 ml

Lượng H_2SO_4 0,100 N phản ứng với NH_3:

25,00 –13,42 = 11,58 ml

Khối lượng nito trong 15 ml mẫu nước mắm:

$(11,58 \times 0,0100 \times 14 \times 250)/(1000 \times 10) = 0,4053g$

Hàm lượng đạm toàn phần của mẫu:

0,4053 x 1000/15 = 27,0 g/L

Cách 2: $S_{NH_3} = S_{H_2SO_4} - S_{Na}$

Hàm lượng đạm toàn phần của mẫu:

$[(0,100 \times 25,00 - 0,110 \times 12,20) \times 10^{-3} \times 14 \times 250]: (10 \times 15 \times 10^{-3}) = 2\ 7,0$ g/l

7.19. b. Kỹ thuật chuẩn độ ngược

c. NH_4^+ là acid yếu ($k_a=10^{-9.25}$) nên khó xác định điểm cuối chuẩn độ bằng chỉ thị do không có hoặc bước nhảy định phân quá ngắn.

- Thậm chí khi xác định được điểm cuối chuẩn độ, trong dung dịch acid H_2SO_4 dư rất lớn, nhiều hơn cả NH_4^+, nên thể tích dung dịch chuẩn tiêu tốn để định phân NH_4^+ bé hơn nhiều so với thể tích dung dịch chuẩn tiêu tốn định phân H_2SO_4, kết quả sẽ không đáng tin cậy. Chưa kể, hai acid, hai chỉ thị khác nhau, phép định phân phức tạp.

d. 35,41%

7.20.

Dung dịch	Thành phần	Nồng độ (mg/ml)
(a)	NaOH	NaOH 4,313
(b)	$NaHCO_3$và Na $_2CO_3$	$NaHCO_3$4,358 và Na $_2CO_3$7,985
(c)	NaOH và Na_2CO_3	NaOH 4,396 và $Na_2CO_3$3,455
(d)	Na_2CO_3	Na_2CO_3 8,215
(e)	$NaHCO_3$	$NaHCO_3$ 13.462

CHƯƠNG VIII

8.2. a. Ve = 100,0 ml

b. 0,0167M

c. 0,041 (Bảng 8.1)

d. $4{,}1.10^{10}$

e. $7{,}8.10^{-7}$

f. $2{,}4.10^{-10}$

8.3. a. $\beta_2 = 25$

b. $\alpha_{Cu^{2+}} = 0{,}017$

8.4. $VO^{2+} + EDTA \rightleftharpoons VOY^{2-}$

$[VO^{2+}] = \frac{0{,}01.10}{29{,}9} = 3{,}34.10^{-3}$ M; $[VO^{2+}] = \frac{9{,}9.0{,}01}{29{,}9} = 3{,}31.10^{-3}$M

K_fc ủa VOY^{2-}=$10^{18{,}7}$; pK_6c ủa H_6Y^{2+}-10,37

$[Y^{4-}] = \frac{[VOY^{2-}]}{[VO^{2+}]K_f} = 1{,}97.10^{-17}\ M$;

$$[HY^{3-}] = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{K_6} = 4{,}6.10^{-11}\ M$$

8.5. a. 15,03 b. 15,05 c. 16,30 d. 7,02 e.17,69

8.6. a. 50,0 ml b. 4,1.10 $^{-2}$ c. 6,64.10 $^{-3}$

d. 4,93; 9,53; 11,11

8.7. 0,0200 M

8.8. a. C $_M$(EDTA) = 0,0101 M

b. Lập hệ pt bậc 2

Nồng độ mol của $CaCO_3$ là 6,515.10 $^{-3}$ M → nồng độ ppm của $CaCO_3$là 652,06.

c. Nồng độ mol của $MgCO_3$=1,081.10 $^{-3}$ M → nồng độ ppm của $MgCO_3$là 91,214.

CHƯƠNG IX

9.1. Tại 72,0 ml: pAg = 9,2 pBr = 3,06

Tại 79,92 ml: pAg = 7,2 pBr = 5,10

Tại 80,0 ml: pAg = 6,1 pBr = 6,14

Tại 88,0 ml: pAg = 3,1 pBr = 9,50

9.2. 4,5 –11,6

9.3. 3,60 –4,30

9.4. a. 51,28 ml b. 10,64 ml c. 46,24 ml

9.8. $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

$3AgNO_3 + H_3PO_4 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3HNO_3$

$AgNO_3$ (dư)+ KSCN $\rightarrow$AgSCN + KNO_3

2,59 %

9.9. %KCl = 82,41%(w/w) %NaBr = 17,59%(w/w)

9.10. 44 %; 50 %; 6 %.

9.11. Nồng độ CrO_4^{2-} từ 2.10^{-14} đến 2M

Thể tích K_2CrO_4 5% cần lấy ≤ 2,3 ml

9.12. 4,04 g

9.13.b. C(HNO_3) = 5,60 g/L C(HCl) = 3,10 g/L

c. pH = 1,08

9.14.42,7 %

9.15. 76,2 %

9.16. V_{Ag}= 36,85 –0,71 = 36,14 (ml)

Ta có: $n_{Ag^+} = n_{KCl} + n_{NaBr}$

$$M_{Ag}V_{Ag} = \frac{m_{KCl}}{74,551} + \frac{m_{NaBr}}{102,894}$$

$$M_{Ag}V_{Ag} = \frac{m_{KCl}}{74,551} + \frac{0,3172 - m_{KCl}}{102,894}$$

$$\frac{36,19}{1000}\ 0,1120 = \frac{m_{KCl}}{74,551} + \frac{0,3172 - m_{KCl}}{102,894}$$

$$\rightarrow m_{KCl} = 0,26114(g)$$

$$\rightarrow m_{NaBr} = 0,3172 - 0,26114 = 0,05606\ (g)$$

$$\%m_{KCl} = \frac{0,26114}{0,3172}100\% = 82,23\%$$

$$\%m_{NaBr} = 100 - 82,23 = 17,67\%$$

9.17.17,7 %

9.18. %K_2CO_3= 43,5% %Na_2CO_3= 50,37%
%SIO_2= 6,13%

9.19.a. 8,28.10^{-4}M b. 1,50.10^{-11}M c. 6,9.10^{-7}M

9.20.b. 90,86%

CHƯƠNG 10

10.1. Đáp án:

V (ml)	1,00	12,5	24,5	25,0	25,5	30,0	50,0
E (V)	1,58	1,50	1,40	0,733	0,065	0.005	-0,036

10.2. a. V_{eq} = 12,50 ml

b. V = 12,30 ml; E_{eq} = 0,876 V

V_{eq} =12,50 ml; q% = -1,6%; E_{dd} = 1,308 V

V =12,70 ml; q% = +1,6%; E_{dd} = 1,395 V

10.3.a. Khi thêm 50,00 ml: E = 0,701V

- Thiếu 1% (hay V = 59,94 ml) E = 0,768 V

- Tại tương đương:E = 1,273 V

- Thừa 1% ($V_{dư}$= 0,06 ml) E = 1,42 V

b. Chỉ thị phù hợp: Diphenylamine sulfonic acid, Diphenylbenzidine sulfonic acid, tris(2,2' –bipyridine) sắt

10.4. a. 0,0100 N; 0,00200 M

b. Bước nhảy: 0,947 - 1,50 V; Tại điểm tương đương:E =1,41 V

10.5. - Khi thiếu 1%: E = 0,213 V

- Tại tương đương: E = 1,074 V

- Thừa 1%: E = 1,365 V

10.6. a. Phản ứng:

$2Ce^{4+} + 2H_2O + U^{4+} \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + UO_2^{2+} + 4H^+$

b. Khi thêm 5,00 ml: E = 0.316 V

Thiếu 1% (hay V = 24.75 ml): E = 0.393 V

Tại tương đương: V = 25,0 ml; E = 0.703 V

Thừa 1%; V = 25,25 ml; E =1,322 V

Chỉ thị phù hợp nhất: diphenyl amin (E^0= 0,75 V)

10.7.5,730 mg

10.8. 0,007744 M

10.9. 6,875 %

10.10.37,08 %

10.11.78,67 %

10.12.0,0266 M

10.13. a. 0,020337 M

b. 0,1257 g

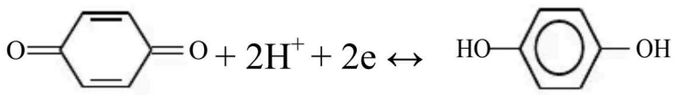
c. 0,01982 M

10.14. 19,6%

PHỤ LỤC

1. THẾ OXY HÓA KHỬ TIÊU CHUẨN (Ở 25^0C)

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Ag	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag(s)$	0,7993	
	$Ag_2C_2O_4(s) + 2e \leftrightarrow 2Ag(s) + C_2O_4^{2-}$	0,465	
	$AgN_3(s) + e \leftrightarrow Ag(s) + N_3^-$	0,293	
	$AgBr(s) + e \leftrightarrow Ag(s) + Br^-$	0,071	
	$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e \leftrightarrow Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$	0,017	
	$AgI(s) + e \leftrightarrow Ag(s) + I^-$	-0,152	
	$Ag_2S(s) + H^+ + 2e \leftrightarrow 2Ag(s) + SH^-$	-0,272	
Al	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al(s)$	-1,677	
	$AlCl^{2+} + 3e \leftrightarrow Al + Cl^-$	-1,802	
	$AlF_6^{3-} + 3e \leftrightarrow Al + 6F^-$	-2,069	
	$Al(OH)_4^- + 3e \leftrightarrow Al + 4OH^-$	-2,328	
As	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$	0,575	
	$H_3AsO_3 + 3H^+ + 3e \leftrightarrow As + 3H_2O$	0,2475	
	$As + 3H^+ + 3e \leftrightarrow AsH_3$	-0,238	
Au	$Au^+ + e \leftrightarrow Au$	1,69	
	$Au^{3+} + 2e \leftrightarrow Au^+$	1,41	
	$AuCl_2^- + e \leftrightarrow Au + 2Cl^-$	1,154	
	$AuCl_4^- + 2e \leftrightarrow AuCl_2^- + 2Cl^-$	0,926	
B	$B_4O_7^{2-} + 14H^+ + 12e \leftrightarrow 4B + 7H_2O$	-0,792	
	$B(OH)_3 + 3H^+ + 3e \leftrightarrow B + 3H_2O$	-0,889	
Ba	$Ba^{2+} + Hg + 2e \leftrightarrow Ba$ (trong Hg)	-1,717	
	$Ba^{2+} + 2e \leftrightarrow Ba$	-2,906	
Be	$Be^{2+} + 2e \leftrightarrow Be$	-1,968	
Bi	$Bi^{3+} + 3e \leftrightarrow Bi$	0,308	
	$BiCl_4^- + 3e \leftrightarrow Bi + 4Cl^-$	0,16	
	$BiOCl + 2H^+ + 3e \leftrightarrow Bi + H_2O + Cl^-$	0,160	
	$2B + 6H^+ + 6e \leftrightarrow B_2H_6$	-0,150	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Br	$BrO_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow BrO_3^- + H_2O$	1,745	
	$HOBr + H^+ + e \leftrightarrow \frac{1}{2}Br_2(l) + H_2O$	1,584	
	$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	1,513	
	$Br_2(aq) + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	1,098	
	$Br_3^- + 2e \leftrightarrow 3Br^-$	1,062	
	$BrO^- + H_2O + 2e \leftrightarrow Br^- + 2OH^-$	0,766	
	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow Br^- + 6OH^-$	0,613	
C	$C_2H_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow C_2H_4$	-0,731	
		0,700	
	$CH_3OH + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	0,583	
	$(CN)_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2HCN$	0,373	
	$H_2CO + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CH_3OH$	0,237	
	$C + 4H^+ + 4e \leftrightarrow CH_4$	0,1315	
	$HCO_2H + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2CO + H_2O$	0,029	
	$CO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CO + H_2O$	-0,1038	
	$CO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow HCO_2H$	-0,114	
	$2CO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2C_2O_4$	-0,432	
Ca	$Ca^{2+} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow CaH_2$	0,776	
	$Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow Ca$	-2,868	
	$CaSO_4 + 2e \leftrightarrow Ca + SO_4^{2-}$	-2,936	
Cd	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$	-0,402	
	$Cd(C_2O_4) + 2e \leftrightarrow Cd + C_2O_4^{2-}$	-0,522	
	$Cd(C_2O_4)^{2-} + 2e \leftrightarrow Cd + 2C_2O_4^{2}$	-0,572	
	$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd + 4NH_3$	-0,613	
	$CdS + 2e \leftrightarrow Cd + S^{2-}$	-1,175	
Ce	$Ce^{4+} + e \leftrightarrow Ce^{3+}$	1,70 1,44 1,61 1,47	$HClO_4$ 1M H_2SO_4 1M HNO_3 1M HCL 1M
	$Ce^{3+} + 3e \leftrightarrow Ce$	-2,336	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Cl	$HClO_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow HOCl + H_2O$	1,674	
	$HClO + H^+ + e \leftrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1,630	
	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1,458	
	$Cl_{2(aq)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	1,396	
	$Cl_{2(g)} + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	1,360	
	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow ClO_3^- + H_2O$	1,226	
	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \leftrightarrow HClO_2 + H_2O$	1,157	
	$ClO_3^- + 2H^+ + e \leftrightarrow ClO_2 + H_2O$	1,130	
	$ClO_2 + e \leftrightarrow ClO_2^-$	1,068	
Co	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	1,92 1,817 1,850	H_2SO_4 8M HNO_3 4M
	$Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + e \leftrightarrow Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$	0,37	NH_4NO_3 1M
	$Co(NH_3)_6^{3+} + e \leftrightarrow Co(NH_3)_6^{2+}$	0,1	
	$CoOH^+ + H^+ + 2e \leftrightarrow CoH_2O$	0,003	
	$Co^{2+} + 2e \leftrightarrow Co$	-0,282	
	$Co(OH)_2 + 2e \leftrightarrow Co + 2OH^-$	-0,746	
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36	
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,12	
	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,42	
	$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrow Cr$	-0,74	
	$Cr^{2+} + 2e \leftrightarrow Cr$	-0,89	
Cs	$Cs^+ + e \leftrightarrow Cs$	-3,026	
Cu	$Cu^+ + e \leftrightarrow Cu$	0,518	
	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	0,339	
	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	0,161	
	$CuCl + e \leftrightarrow Cu + Cl^-$	0,137	
Eu	$Eu^{3+} + e \leftrightarrow Eu^{2+}$	-0,35	
	$Eu^{3+} + 3e \leftrightarrow Eu$	-1,991	
	$Eu^{2+} + 2e \leftrightarrow Eu$	-2,812	
F	$F_2 + 2e \leftrightarrow 2F^-$	2,890	
	$F_2O + 2H^+ + 4e \leftrightarrow F^{2-} + H_2O$	2,168	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Fe	$Fe(phenanthroline)_3^{3+} + e \leftrightarrow Fe(phenanthroline)_3^{2+}$	1,147	
	$Fe(bipyridyl)_3^{3+} + e \leftrightarrow Fe(bipyridyl)_3^{2}$	1,120	
	$FeOH^{2+} + H^{+} + e \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2O$	0,900	
	$FeO_4^{2-} + 3H_2O + 3e \leftrightarrow FeOOH + 5OH^-$	0,80	
	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,771 0,732 0,767 0,746 0,68	HCl 1M $HClO_4$ 1M HNO_3 1M H_2SO_4 1M
	$FeOOH(s) + 3H^+ + e \leftrightarrow Fe^{2+} + 2H_2O$	0,74	
	$Ferricinium^+ + e \leftrightarrow ferrocene$	0,4000	
	$Fe(CN)_6^{3-} + e \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,356	
	$Fe(glutamate)^{3+} \leftrightarrow Fe(glutamate)^{2+}$	0,240	
	$FeOH^+ + H^+ + 2e \leftrightarrow Fe(s) + H_2O$	-0,16	
	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe(s)$	-0,44	
	$FeCO_3(s) + 2e \leftrightarrow Fe(s) + CO_3^{2-}$	-0,756	
Ga	$Ga^{3+} + 3e \leftrightarrow Ga$	-0,549	
	$GaOOH + H_2O + 3e \leftrightarrow Ga + 3OH^-$	-1,320	
Ge	$Ge^{2+} + 2e \leftrightarrow Ge$	0,1	
	$H_4GeO_4 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow Ge + 4H_2O$	-0,039	
H	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,000	
	$H_2O + e \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$	-0,828	
Hg	$2Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg_2^{2+}$	0,908	
	$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg(l)$	0,796	
	$Hg_2SO_4(s) + 2e \leftrightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	0,614	
	$Hg_2Cl_2(s) + 2e \leftrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	0,268 0,241	
	$Hg(OH)_3- + 2e \leftrightarrow Hg(l) + 3OH^-$	0,231	
	$Hg(OH)_2- + 2e \leftrightarrow Hg(l) + 2OH^-$	0,206	
	$Hg_2Br_2(s) + 2e \leftrightarrow 2Hg(l) + 2Br^-$	0,140	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
I	$IO_4^- + 2H^+ + 2e \leftrightarrow IO_3^- + H_2O$	1,589	
	$IO_3^- + 6H^+ + 5e \leftrightarrow \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1,210	
	$IO_3^- + 5H^+ + 4e \leftrightarrow HOI + 2H_2O$	1,154	
	$I_2(aq) + 2e \leftrightarrow 2I^-$	0,620	
	$I_2(s) + 2e \leftrightarrow 2I^-$	0,535	
	$I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$	0,535	
	$IO_3^- + 3H_2O + 6e \leftrightarrow I^- + 6OH^-$	0,269	
In	$In^{3+} + Hg + 3e \leftrightarrow In\ (in\ Hg)$	-0,313	
	$In^{3+} + 3e \leftrightarrow In$	-0,338	
	$In^{3+} + 2e \leftrightarrow In^+$	-0,444	
	$In(OH)_3 + 3e \leftrightarrow In + 3OH^-$	-0,99	
La	$La^{3+} + 3e \leftrightarrow La(s)$	-2,379	
Li	$Li^+ + e + Hg \leftrightarrow Li(in\ Hg)$	-2,195	
	$Li^+ + e \leftrightarrow Li(s)$	-3,040	
Lu	$Lu^{3+} + 3e \leftrightarrow Lu(s)$	-2,28	
Mg	$Mg^{2+} + 2e + Hg \leftrightarrow Mg(in\ Hg)$	-1,980	
	$Mg(OH)^+ + H^+ + 2e \leftrightarrow Mg(s) + H_2O$	-2,002	
	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg(s)$	-2,360	
	$Mg(C_2O_4)(s) + 2e \leftrightarrow Mg(s) + C_2O_4^{2-}$	-2,493	
	$Mg(OH)_2(s) + 2e \leftrightarrow Mg(s) + 2OH^-$	-2,690	
Mn	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow MnO_2(s) + H_2O$	1,692	
	$Mn^{3+} + e \leftrightarrow Mn^{2+}$	1,56	
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,507	
	$MnO_4^- + e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$	0,56	
	$3Mn_2O_3(s) + H_2O + 2e \leftrightarrow 2Mn_3O_4(s) + 2OH^-$	0,002	
	$Mn_3O4(s) + 4H_2O + 2e \leftrightarrow 3Mn(OH)_2(s) + 2OH^-$	-0,352	
	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn(s)$	-1,182	
	$Mn(OH)_2(s) + 2e \leftrightarrow Mn(s) + 2OH^-$	-1,565	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Mo	$MoO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow MoO_2(s) + 4OH^-$	-0,818	
	$MoO_4^{2-} + 4H_2O + 6e \leftrightarrow Mo(s) + 8OH^-$	-0,926	
	$MoO_2(s) + 2H_2O + 4e \leftrightarrow Mo(s) + 4OH^-$	-0,980	
N	$NH_3 + 3H^+ + 2e \leftrightarrow N_2(g) + NH_4^+$	2,079	
	$N_2O(g) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow N_2(g) + NH_4^+$	1,769	
	$2NO(g) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow N_2O(g) + H_2O$	1,587	
	$NO^+ + e \leftrightarrow NO(g)$	1,46	
	$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e \leftrightarrow N_2H_5^+ + 2H_2O$	1,40	
	$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e \leftrightarrow NH_4^+ + 2H_2O$	1,33	
	$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e \leftrightarrow 2NH_4^+$	1,250	
	$HNO_2 + H^+ + e \leftrightarrow NO(g) + H_2O$	0,984	
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow NO(g) + 2H_2O$	0,955	
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \leftrightarrow HNO_2 + 2H_2O$	0,940	
	$NO_3^- + 2H^+ + e \leftrightarrow ½ N_2O_4(g) + H_2O$	0,798	
	$N_2(g) + 8H^+ + 6e \leftrightarrow 2NH_4^+$	0,274	
	$N_2(g) + 5H^+ + 4e \leftrightarrow N_2H_5^+$	-0,214	
	$N_2(g) + 2H_2O + 4H^+ + 2e \leftrightarrow 2NH_3OH^+$	-1,83	
	$½ N_2(g) + H^+ + e \leftrightarrow NH_3$	-3,334	
Ni	$NiOOH(s) + 3H^+ + e \leftrightarrow Ni^{2+} + 2H_2O$	2,05	
	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni(s)$	-0,236	
	$Ni(CN)_4^{2-} + e \leftrightarrow Ni(CN)_3^{2-} + CN^-$	-0,401	
	$Ni(OH)_2(s) + 2e \leftrightarrow Ni(s) + 2OH^-$	-0,714	
O	$OH + H^+ + e \leftrightarrow H_2O$	2,56	
	$O(g) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O$	2,430 1	
	$O_3(g) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow O_2(g) + H_2O$	2,057	
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2O$	1,763	
	$HO_2 + H^+ + e \leftrightarrow H_2O_2$	1,44	
	$½ O_2(g) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O$	1,229 1	
	$O_2(g) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$	0,695	
	$O_2(g) + H^+ + e \leftrightarrow HO_2$	-0,05	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Pb	$Pb^{4+} + 2e \leftrightarrow Pb^{2+}$	1,69	HNO_3 1M
	$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	1,685	
	$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	1,458	
	$3PbO_2(s) + 2H_2O + 4e \leftrightarrow Pb_3O_4(s) + 4OH^-$	0,269	
	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb(s)$	-0,126	
	$PbSO_4(s) + 2e \leftrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0,355	
Pt	$Pt^{2+} + 2e \leftrightarrow Pt(s)$	1,18	
	$PtO_2(s) + 4H^+ + 4e \leftrightarrow Pt(s) + 2H_2O$	0,92	
	$PtCl_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Pt(s) + 4Cl^-$	0,755	
	$PtCl_6^{2-} + 2e \leftrightarrow PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68	
Pu	$PuO_2^+ + e \leftrightarrow PuO_2(s)$	1,585	
	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Pu^{4+} + 2H_2O$	1,000	
	$Pu^{4+} + e \leftrightarrow Pu^{3+}$	1,006	
	$Pu^{3+} + 3e \leftrightarrow Pu(s)$	-1,978	
Sb	$SbO^+ + 2H^+ + 3e \leftrightarrow Sb + H_2O$	0,208	
	$Sb_2O_3 + 3H^+ + 3e \leftrightarrow SbH_3$	0,147	
	$Sb + 3H^+ + 3e \leftrightarrow SbH_3$	-0,510	
Si	$Si(s) + 4H^+ + 4e \leftrightarrow SiH_4(g)$	-0,147	
	$SiF_6^{2-} + 4e \leftrightarrow Si(s) + 6F^-$	-1,24	
S	$S_2O_8^{2-} + 2e \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01	
	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2SO_3$	0,57	
	$4SO_2 + 4H^+ + 6e \leftrightarrow S_4O_6^{2-} + 2H_2O$	0,539	
	$SO_2 + 4H^+ + 6e \leftrightarrow S(s) + 2H_2O$	0,450	
	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0,40	
	$S(s) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2S(g)$	0,174	
	$S(s) + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2S(aq)$	0,144	
	$S_4O_6^{2-} + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2HS_2O_3^-$	0,10	
	$5S(s) + 2e \leftrightarrow S_5^{2-}$	-0,340	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
S	$S(s) + 2e \leftrightarrow S^{2-}$	-0,476	
	$2S(s) + 2e \leftrightarrow S_2^{2-}$	-0,50	
	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	-0,566	
	$SO3^{2-} + 3H_2O + 4e \leftrightarrow S(s) + 6OH^-$	-0,659	
	$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e \leftrightarrow S(s) + 8OH^-$	-0,751	
	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \leftrightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,936	
	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	-1,130	
	$2SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \leftrightarrow S_2O_6^{2-} + 4OH^-$	-1,71	
V	$VO_2^+ + 2H^+ + e \leftrightarrow VO^{2+} + H_2O$	1,001	
	$VO^{2+} + 2H^+ + e \leftrightarrow V^{3+} + H_2O$	0,337	
	$V^{3+} + e \leftrightarrow V^{2+}$	-0,255	
	$V^{2+} + 2e \leftrightarrow V(s)$	-1,125	
Zn	$Zn(OH)^+ + H^+ + 2e \leftrightarrow Zn(s) + H_2O$	-0,497	
	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn(s)$	-0,762	
	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 4NH_3$	-1,04	
	$ZnCO_3(s) + 2e \leftrightarrow Zn(s) + CO_3^{2-}$	-1,06	
	$Zn(OH)_3^- + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 3OH^-$	-1,183	
	$Zn(OH)_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 4OH^-$	-1,199	
	$Zn(OH)_2(s) + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 2OH^-$	-1,249	
	$ZnO(s) + H_2O + 2e \leftrightarrow Zn(s) + 2OH^-$	-1,260	
	$ZnS(s) + 2e \leftrightarrow Zn(s) + S^{2-}$	-1,405	
Th	$Th^{4+} + 4e \leftrightarrow Th(s)$	-1,826	
Tm	$Tm^{3+} + 3e \leftrightarrow Tm(s)$	-2,319	
Tl	$Tl^{3+} + 2e \leftrightarrow Tl^+$	1,280 0,77 1,22 1,23 1,26	 HCl 1M H_2SO_4 1M $HNO_3$1M $HClO_4$ 1M
	$Tl^+ + e \leftrightarrow Tl(s)$	-0,336	
	$TlCl + e \leftrightarrow Tl(s) + Cl^-$	-0,557	

Nguyên tố	Phản ứng	E^0	Ghi chú
Sn	$Sn(OH)_3^+ + 3H+ + 2e \leftrightarrow Sn^{2+} + 3H_2O$	0,142	
	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	0,139	HCl 1M
	$SnO_2(s) + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Sn^{2+} + 2H_2O$	-0,094	
	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn(s)$	-0,141	
	$Sn(s) + 4H_2O + 4e \leftrightarrow SnH_4(g) + 4OH^-$	-1,316	
	$SnO_2 + H_2O + 2e \leftrightarrow SnO(s) + 2OH^-$	-0,961	
Ti	$TiO^{2+} + 2H^+ + e \leftrightarrow Ti^{3+} + H_2O$		0,1
	$Ti^{3+} + e \leftrightarrow Ti^{2+}$		-0,9
	$TiO_2 + 4H+ + 4e \leftrightarrow Ti(s) + 2H_2O$		-1,076
	$TiF_6^{2-} + 4e \leftrightarrow Ti(s) + 6F^-$		-1,191
	$Ti^{2+} + 2e \leftrightarrow Ti(s)$		-1,60
U	$UO_2^+ + 4H^+ + e \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$		0,39
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \leftrightarrow U^{4+} + 2H_2O$		0,273
	$UO_2^{2+} + e \leftrightarrow UO_2^+$		0,16
	$U^{4+} + e \leftrightarrow U^{3+}$		-0,577
	$U^{3+} + 3e \leftrightarrow U(s)$		-1,642

Ghi chú: Các kim loại kiềm được đo trong thủy ngân

2. HẰNG SỐ ĐIỆN LY CỦA MỘT SỐ ACID Ở 25^0C

Acid	Công thức hóa học	K_1	K_2	K_3
Acetic	$HC_2H_3O_2$	1.8×10^{-5}		
Acetylsalicylic	$HC_9H_7O_4$	3.3×10^{-4}		
Adipic	$H_2C_6H_8O_4$	3.9×10^{-5}	3.9×10^{-6}	
Arsenic	H_3AsO_4	5.5×10^{-3}	1.7×10^{-7}	5.1×10^{-12}
Arsenous	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
Ascorbic	$H_2C_6H_6O_6$	8.0×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
Benzoic	$HC_7H_5O_2$	6.5×10^{-5}		
Boric	H_3BO_3	5.4×10^{-10}		
Butanoic	$HC_4H_7O_2$	1.5×10^{-5}		
Carbonic	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Chloroacetic	$HC_2H_2O_2Cl$	1.4×10^{-3}		
Chlorous	$HClO_2$	1.1×10^{-2}		
Citric	$H_3C_6H_5O_7$	7.4×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}
Cyanic	HCNO	2×10^{-4}		
Formic	$HCHO_2$	1.8×10^{-4}		
Hydrazoic	HN_3	2.5×10^{-5}		
Hydrocyanic	HCN	4.9×10^{-10}		
Hydrofluoric	HF	3.5×10^{-4}		
Hydrogen chromate ion	$HCrO_4^-$	3.0×10^{-7}		
Hydrogen peroxide	H_2O_2	2.4×10^{-12}		
Hydrogen selenate ion	$HSeO_4^-$	2.2×10^{-2}		
Hydrosulfuric	H_2S	8.9×10^{-8}	1×10^{-19}	
Hydrotelluric	H_2Te	2.3×10^{23}	1.6×10^{-11}	
Hypobromous	HBrO	2.8×10^{-9}		
Hypochlorous	HClO	2.9×10^{-8}		
Hypoiodous	HIO	2.3×10^{-11}		
Iodic	HIO_3	1.7×10^{-1}		
Lactic	$HC_3H_5O_3$	1.4×10^{-4}		
Maleic	$H_2C_4H_2O_4$	1.2×10^{-2}	5.9×10^{-7}	
Malonic	$H_2C_3H_2O_4$	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-6}	

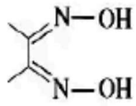
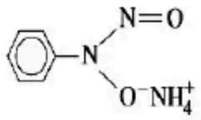
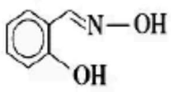
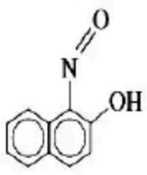
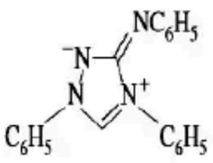
HẰNG SỐ ĐIỆN LY CỦA MỘT SỐ ACID Ở 25^0C (tt)

Acid	Công thức hóa học	K_1	K_2	K_3
Nitrous	HNO_2	4.6×10^{-4}		
Oxalic	$H_2C_2O_4$	6.0×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
Paraperiodic	H_5IO_6	2.8×10^{-2}	5.3×10^{-9}	
Phenol	HC_6H_5O	1.3×10^{-10}		
Phosphoric	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.2×10^{-13}
Phosphorous	H_3PO_3	5×10^{-2}	2.0×10^{-7}	
Propanoic	$HC_3H_5O_2$	1.3×10^{-5}		
Pyruvic	$HC_3H_3O_3$	4.1×10^{-3}		
Pyrophosphoric	$H_4P_2O_7$	1.2×10^{-1}	7.9×10^{-3}	2.0×10^{-7}
Selenous	H_2SeO_3	2.4×10^{-3}	4.8×10^{-9}	
Succinic	$H_2C_4H_4O_4$	6.2×10^{-5}	2.3×10^{-6}	
Sulfuric	H_2SO_4	Strong acid	1.2×10^{-2}	
Sulfurous	H_2SO_3	1.6×10^{-2}	6.4×10^{-8}	
Tartaric	$H_2C_4H_4O_6$	1.0×10^{-3}	4.6×10^{-5}	
Trichloroacetic	$HC_2Cl_3O_2$	2.2×10^{-1}		
Trifluoroacetic acid	$HC_2F_3O_2$	3.0×10^{-1}		

3. HẰNG SỐ ĐIỆN LY CỦA MỘT SỐ BASE Ở 25^0C

Base	Công thức hóa học	K_3
Ammonia	NH_3	1.76×10^{-5}
Aniline	$C_6H_5NH_2$	3.9×10^{-10}
Bicarbonate ion	HCO_3^-	2.3×10^{-8}
Carbonate ion	CO_3^{2-}	1.8×10^{-4}
Codeine	$C_{18}H_{21}NO_3$	1.6×10^{-6}
Diethylamine	$(C_2H_5)_2NH$	6.9×10^{-4}
Dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$	5.6×10^{-4}
Ethylenediamine	$C_2H_8N_2$	8.3×10^{-5}
Hydrazine	H_2NNH_2	1.3×10^{-6}
Hydroxylamine	$HONH_2$	1.1×10^{-8}
Ketamine	$C_{13}H_{16}ClNO$	3×10^{-7}
Methylamine	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}
Morphine	$C_{17}H_{19}NO_3$	1.6×10^{-6}
Nicotine	$C_{10}H_{14}N_2$	1.0×10^{-6}
Piperidine	$C_5H_{10}NH$	1.33×10^{-3}
Propylamine	$C_3H_7NH_2$	3.5×10^{-4}
Pyridine	C_5H_5N	1.7×10^{-9}
Strychnine	$C_{21}H_{22}N_2O_2$	1.8×10^{-6}
Triethylamine	$(C_2H_5)_3N$	5.6×10^{-4}
Trimethylamine	$(CH_3)_3N$	6.4×10^{-5}

4. MỘT SỐ THUỐC THỬ HỮU CƠ THÔNG DỤNG

Thuốc thử	Cấu trúc	ion tạo kết tủa
Dimethylglyoxime		Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}
Cupferron		Fe^{3+}, VO_2^+, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Ga^{3+}, Sn^{4+}
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Ga^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, TiO^{2+}
Salicylaldoxime		Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}
1-Nitroso-2-naphthol		Co^{2+}, Fe^{3+}, Pd^{2+}, Zr^{4+}
Nitron		NO_3^-, ClO_4^-, BF_4^-, WO_4^{2-}
Sodium tetraphenylborate	$Na^+B(C_6H_5)_4^-$	K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, organic ammonium ions
Tetraphenylarsonium chloride	$(C_6H_5)_4As^+Cl^-$	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^-, I_3^-

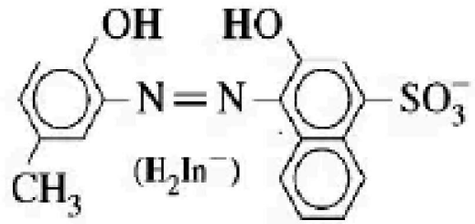
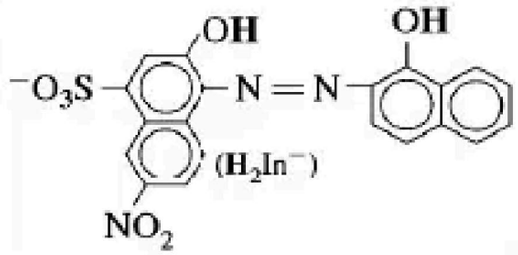
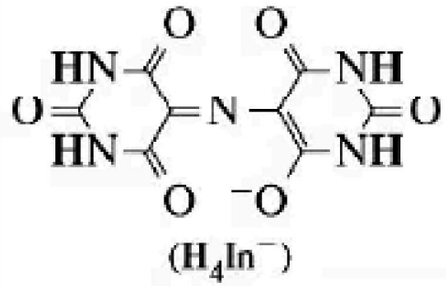
5. MỘT SỐ CHỈ THỊ HỖN HỢP

STT	Chỉ thị hỗn hợp hai thành phần (tỷ lệ 1: 1)	Khoảng pH đổi màu	pT
1	A. Methyl da cam 0,1% trong nước B. Indigo carmin 0,25% trong nước Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 1	3,9 –4,3 Tím –l ục	4,1
2	A. Methyl đỏ 0,2% trong rượu B. Metylen chàm 0,1% trong rượu. Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 1	5,2 –5,6 Tím hồng – lục	5,4
3	A. Metyl cam 0,2% trong nước B. Brom cresol chàm 0,1% trong nước có thêm 2,9mL NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 1	4,1- 4,5 vàng –l ục chàm	4,3
4	A. Metyl đỏ 0,2% trong rượu B. Brom cresol chàm 0,1% trong rượu Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 3	4,9 –5,3 đỏnho –l ục	5,1
7	A. Brom cresol chàm 0,1% trong nước có thêm 2,9mL NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g B. Clorophenol đỏ0,1% tro ng nước, có thêm 4,7mL NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 1	5,9 –6,3 lục vàng – tím chàm	6,1
8	A. Brom cresol đỏtía (purple) 0,1% trong nước có thêm 3,7mL NaOH cho mỗi 0,1g B. Bromthymol chàm 0,1% trong nước, có thêm 3,2mL NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 1	6,5 –6,9 vàng –tím chàm	6,7
9	A. Đỏ trung tính 0,1% trong rượu B. Bromthymol chàm 0,1% trong rượu Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 1	7,0 –7,4 hồng –l ục	7,2
10	A. Bromthymol chàm 0,1% trong nước có thêm 3,2mL NaOH cho mỗi 0,1g B. Phenol đỏ0, 1% trong nước có thêm 5,7mL NaOH 0,05N cho mỗi 0,1g Tỷl ệth ểtích A: B = 1: 1	7,3 –7,7 vàng - tím	7,5

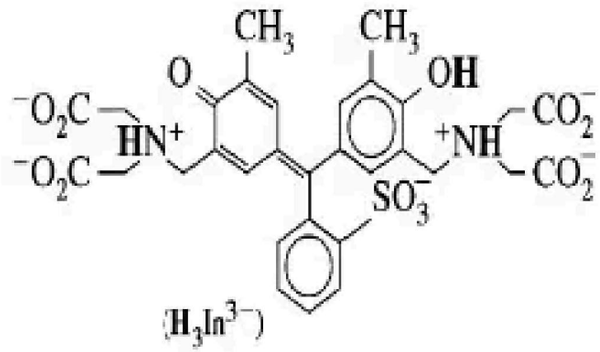
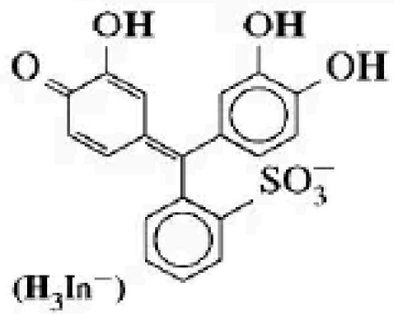
6. HẰNG SỐ TẠO PHỨC CỦA ION KIM LOẠI VÀ NH_3

Ion KL	$Log_{\beta 1}$	$Log_{\beta 2}$	$Log_{\beta 3}$	$Log_{\beta 4}$	$Log_{\beta 5}$	$Log_{\beta 6}$	Nhiệt độ (^oC)	Lực ion (μ,M)
Ag^+	3,31	7,23					25	0
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,77	6,56			30	0
Co^{2+}	1,99	3,50	4,43	5,07	5,13	4,39	30	0
Cu^{2+}	3,99	7,33	10,06	12,03			30	0
Hg^{2+}	8,8	17,5	18,50	19,28			22	2
Ni^{2+}	2,67	4,79	6,40	7,41	8,10	8,01	30	0
Zn^{2+}	2,18	4,43	6,74	8,70			30	0

7. CÁC CHẤT CHỈ THỊ MÀU KIM LOẠI

Chỉ thị	Cấu trúc	pKa	Màu của chỉ thị	Màu của phức
Calmagite		$pK_2 = 8.1$ $pK_3 = 12.4$	H_2Ind^- Đỏ $HInd^{2-}$ Xanh Ind^{3-} Da cam	Đỏ vang
Eriochrome đen T		$pK_2 = 6,3$ $pK_3 = 11.6$	H_2Ind^- Đỏ $HInd^{2-}$ Xanh Ind^{3-} Da cam	Đỏ vang
Murexide		$pK_2 = 9,2$ $pK_3 = 10.9$	H_4Ind^- Đỏ - tím H_3Ind^{2-} Tím H_2Ind^{3-} Xanh	Vàng (với Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}); đỏ với Ca^{2+}

CÁC CHẤT CHỈ THỊ MÀU KIM LOẠI (tt)

Chỉ thị	Cấu trúc	pKa	Màu của chỉ thị	Màu của phức
Xylenol da cam		$pK_2 = 2,32$ $pK_3 = 2,85$ $pK_4 = 6,70$ $pK_5 = 10,47$ $pK_6 = 12,23$	H_5Ind^- Vàng H_4Ind^{2-} Vàng H_3Ind^{3-} Vàng H_2Ind^{4-} Tím $HInd^{5-}$ Tím Ind^{6-} Tím	Đỏ
Pyrocetechol tím		$pK_1 = 0,2$ $pK_2 = 7,8$ $pK_3 = 9,8$ $pK_4 = 11,7$	H_4Ind Đỏ H_3Ind^- Vàng H_2Ind^{2-} Tím $HInd^{3-}$ Đỏ - hồng	Xanh

8. MỘT SỐ CHẤT CHỈ THỊ THƯỜNG GẶP TRONG CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	pH điều kiện	Sự thay đổi màu	Cách pha
1	Murexide	Ca^{2+} Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} Ag^{2+}	>12; NaOH ~8; NH_3 10-11,5; NH_3	Đỏ → Tím Da cam → Tím Đỏ → Xanh tím	0,25% trộn với NaCl tinh thể
2	Eriocrom đen T	Al^{3+}, đất hiếm Ba^{2+}, Ca^{2+}	7-8; chuẩn ngược bằng muối kẽm có pyridin 10; có mặt complexonat magie; đệm amôn	Đỏ nho → Xanh	0,1% trộn với NaCl (KNO_3) tinh thể
		Bi^{3+}	9-10; chuẩn ngược bằng muối kẽm		
		Cd^{2+}, Co^{3+}, Mg^{2+} Zn^{2+}, Cr^{3+}	10;NH_3; chuẩn ngược bằng muối Mn		
		Fe^{3+}, Ti^{4+} Ga^{3+} Hg^{2+}	chuẩn ngược bằng muối kẽm có pyridin 6,5-9,5; chuẩn ngược bằng muối kẽm 9-10; thêm complexonat magie		
		Mn^{2+}	10; thêm hydroxylamine		
		Ni^{2+}, Pb^{2+}	10; chuẩn ngược bằng muối kẽm		
		Tl^{3+}	10; chuẩn ngược bằng muối magie		
		V^{4+}	10; chuẩn ngược bằng muối Mn		

(Tiếp theo)

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	pH điều kiện	Sự thay đổi màu	Cách pha
3	Bromopyrogallol đỏ (PBR)	Đất hiếm	6 - 7	Xanh → Đỏ	0,5% trong ethnol 50%
		Bi^{3+}	2 - 3; HNO_3	Đỏ → Vàng cam	
		Pb^{2+}	5 - 6	Xanh tím → Đỏ	
		Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}	9; đệm amôn	Xanh → Đỏ nhỏ	
		Mg^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}, Tl^{3+}, Fe^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}	10; đệm amôn,chuẩn ngược bằng muối chì hoặc bitmut		
4	Xylenol da cam	Bi^{3+}	1-3 HNO_3	Đỏ → Vàng	0,5% trong ethanol
		Th^{4+}	1,7-3,5; HNO_3		
		Zn^{4+}	HNO_3 1M; 90^0C		
		Se^{2+}	2,2-5		
		Zn^{2+}	3-3,5; đệm axetac		
		Hg^{2+}, Tl^{3+}	4-5; đệm axtac		
		Cd^{2+}, Fe^{2+}	5-6; đệm urotropin		
		Co^{2+}	5-6; đệm urotropin; 80^0C	Đỏ tím → Vàng	
		Đất hiếm	5-6; đệm urotropin		
		Zn^{2+}	5-6; đệm axetac	Đỏ → Vàng	
		Pb^{2+}	5; đệm axetac		
		Al^{3+},Fe^{3+},Ga^{3+}, Ni^{2+},Pb^{2+},Sn^{4+}, U^{4+},VO^{2+}	Chuẩn ngược với muối Th^{4+}	Xanh tím → Vàng	

(Tiếp theo)

TT	Chất chỉ thị	Ion cần xác định	pH điều kiện	Sự thay đổi màu	Cách pha
5	Canxon	**Ca^{2+}**	14,5; NH_3	Hồng → Xanh	Trộn với Na_2SO_4 tinh thể (1:100)
			12,5-13; NaOH		
		Cd^{2+}	11,5 NH_3		
		Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}	10, đệm amôn		
6	(Piridin - 2 - azo) 1 - naphatol - 2 (PAN)	Bi^{3+}	1-3; HNO_3	Đỏ → Vàng xanh	0,1% trong ethanol 96%
		Cd^{2+}	5-6; đệm acetic	Hồng → Vàng xanh	
		Cu^{2+}	3-5; đệm acetat; ~800C	Tím → Vàng	
		In^{3+} Ni^{2+} Th^{4+}	2,3 - 2,5; đệm acetic 4; metanol 25%; ~60^0C 2-3,5; HNO_3	Đỏ → Vàng Tím → Vàng	
		Al^{3+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Ga^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Mo^{5+}, Ni^{+}, Pb^{2+}, đất hiếm	1-3; HNO_3	Đỏ → Vàng	
8	Acid sunfosalixilic	Fe^{3+}	5-6; đệm acetic	Đỏ → Vàng	5% trong nước
	Eriocrom xanh đen B	Ca^{2+}, Cd^{2+}	3-5; đệm acetat; ~800C	Đỏ → Xanh	0,4% trong methanol
		Mg^{2+}, Zn^{2+} V^{4+} Zr^{4+}	2,3 - 2,5; đệm acetic 4; metanol 25%; ~60^0C 2-3,5; HNO_3	Đỏ → Xanh	
			HCl 0,01-0,2M	Xanh → Đỏ	
			HCl 0,01-0,5M; metanol 50%	Xanh → Đỏ	

9. TỶ TRỌNG CỦA MỘT SỐ ACID – BASE

Tên	Phần trăm khối lượng ước lượng	Khối lượng phân tử	Nồng độ mol ước lượng	Tỷ trọng ước lượng (g/ml)	Thể tích cần lấy để pha 1 lít dd ~ 1,0 M
Acid					
Acetic	99.8	60.05	17.4	1.05	57.3
Hydrochloric	37.2	36.46	12.1	1.19	82.4
Hydrofluoric	49.0	20.01	31.8	1.30	31.4
Nitric	70.4	63.01	15.8	1.41	63.5
Perchloric	70.5	100.46	11.7	1.67	85.3
Phosphoric	85.5	97.99	14.7	1.69	67.8
Sulfuric	96.0	98.08	18.0	1.84	55.5
Base					
Ammonia[†]	28.0	17.03	14.8	0.90	67.6
Sodium hydroxide	50.5	40.00	19.3	1.53	51.8
Potassium hydroxide	45.0	56.11	11.5	1.44	86.6

[†] *28.0 wt% ammonia is the same as 56.6 wt% ammonium hydroxide.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company New York, Eighth Edition, 2010.

[2] Daniel C. Harris, *Solutions Manual for Quantitative Chemical Analysis*, W. H. Freeman and Company New York, Eighth Edition, 2010.

[3] David Harvey, *Modern analytical chemistry*, Mc Graw Hill Internatioal Publichser, 2004.

[4] Douglas A. Skoog, Donald M.West, F. James Holler, *Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, Sixth Edition, 1994.

[5] F. W. Fifield, D. Kealey, *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, Blackwell Science Ltd, USA, 2000.

[6] G. Shwar Zenbach, H. Flaschka (người dịch Đào Hữu Vinh, Lâm Ngọc Thụ), *Chuẩn độ Tạo Phức*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1979.

[7] John Kenkel, *Analytical Chemistry for Technicians*, CRC Press LLC, Printed in the United States of America, 2003.

[8] Lâm Ngọc Thụ, *Cơ sở Hóa phân tích*, NXB Giáo dục, Hà Nội –2000.

[9] Nguyễn Thạc Cát, Đào Hữu Vinh, Từ Vọng Nghi, *Cơ sở lý thuyết hóa học*, NXB Đại học và Trung học Chuyên nghiệp, Hà Nội, 1980.

[10] Nguyễn Tinh Dung, *Hóa học phân tích, phần I và phần II*, NXB Giáo dục, 1981.

[11] Nguyễn Tinh Dung, *Hóa phân tích. Phần 3,* NXB Giáo dục, Hà Nội, 2003.

[12] P. P. Konoxtelev, Nguyễn Trọng Biểu, Mai Hữu Đua, Nguyễn Viết Huệ, Lê Ngọc Khánh, Trần Thanh Sơn, Mai Văn Thanh dịch, *Chuẩn bị dung dịch cho phân tích hóa học*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1974.

[13] PGS.TS Bùi Long Biên, *Hóa học phân tích định lượng*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2001.

[14] PGS.TS Nguyễn Văn Sức, *Giáo trình Hóa phân tích môi trường*, NXB Đại học Quốc Gia, TP HCM, 2014.

[15] PGS.TS Võ Thị Bạch Huệ, *Hóa phân tích, Tập 1,* NXB Giáo dục. Hà Nội, 2007.

[16] Pradyot Patnaik, *Handbook of Environmental Analysis*, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 2nd ed, 2010.

[17] R. Lyman Ott, Michael Longnecker, *An Introduction to Statistical Methods and Data Analysis*, Fifth Edition, Printed in the United States of America, 2001.

[18] Taylor & Francis Group, *Handbook of Environmental Analysis*, New York, 2010.

[19] V. N. Alecxeiep (người dịch Lê Thị Vinh), *Phân tích định lượng*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 1971.

ISBN: 978-604-73-6945-4